JAN 2 3 1941

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

188. BAND HEFT 2 MÄRZ 1941

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

physik. Chem. (A)

X

JAN 23 1

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

188. BAND HEFT 3 APRIL 1941

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Z. physik. Chem. (A)

Die Bestimmung von Molekular- und Ionengewichten gelöster Stoffe nach den Methoden der Dialyse und der freien Diffusion.

3. Mitteilung
und zugleich Entgegnung auf eine Arbeit von H. BRINTZINGER [1]).

Von

G. Jander und H. Spandau.

(Eingegangen am 15. 11. 40.)

In einer soeben erschienenen Abhandlung [1]) hat H. BRINTZINGER zu unseren beiden Mitteilungen über die Molekular- und Ionengewichtsbestimmung nach der Dialysen- und Diffusionsmethode [2]) Stellung genommen. Die Einwendungen, die wir auf Grund umfangreichen experimentellen Materials gegen die Dialysenmethode in der Versuchsdurchführung von BRINTZINGER und insbesondere gegen die Verwendung der Dialysiermembranen aus Cellophan und Kuprophan erhoben haben, sind in der Entgegnung von BRINTZINGER nicht widerlegt worden und werden daher nach wie vor von uns aufrecht erhalten. In der folgenden Arbeit begründen wir noch einmal unsere Auffassung und besprechen die einzelnen Punkte der Entgegnung von BRINTZINGER, wobei auch die Dialysemessungen anderer Autoren sowie eigene neue Versuchsergebnisse angeführt werden, die unsere in den ersten beiden Mitteilungen aufgestellten Behauptungen vollauf bestätigen.

A. Allgemeiner Teil.

Unter der obigen Übersicht haben wir vor einiger Zeit zwei Arbeiten [3]) veröffentlicht, die sich vornehmlich mit der Frage befaßten, unter welchen Bedingungen die von H. BRINTZINGER ausgearbeitete und häufig benutzte Dialysenmethode zur Molekular- und Ionengewichtsbestimmung gelöster Stoffe geeignet ist. Die experimentelle Prüfung der Grundlagen und Voraussetzungen der Dialysenmethode schien uns aus dem Grunde besonders notwendig, weil eine derartige Untersuchung durch BRINTZINGER unseres Erachtens nicht in genügendem Ausmaße durchgeführt ist, andererseits aber die Dialysenmethode von BRINTZINGER zur Bestimmung einer Fülle von Ionengewichten der verschiedenartigsten Stoffe angewandt worden ist. Ferner standen die nach der Dialysenmethode erhaltenen Ergebnisse von BRINTZINGER zum Teil im Widerspruch zu denjenigen, die

[1]) H. BRINTZINGER, Z. physik. Chem. (A) **187** (1940) 317. [2]) Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 325; **187** (1940) 13. [3]) G. JANDER und H. SPANDAU, Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 325; **187** (1940) 13.

nach einer anderen Methode der Molekulargewichtsbestimmung, z. B. nach der Methode der freien Diffusion, erhalten wurden. Bei der Durchführung unserer Untersuchung haben wir es also als unsere Aufgabe angesehen, an Hand einer großen Zahl eigener Dialysemessungen festzustellen, von welchen Faktoren die Größe des Dialysekoeffizienten λ abhängig ist, um eventuell auf diese Weise den Grund für die einander widersprechenden Ergebnisse der Diffusions- und Dialysenmethode zu entdecken, was uns dann auch gelungen ist.

Nun hat BRINTZINGER seine Stellungnahme zu unseren Untersuchungen in einer soeben erschienenen Abhandlung[1]) niedergelegt und darin die Auffassung vertreten, daß unsere beiden Arbeiten Mißverständliches und Unrichtiges enthielten und daß sie dem Leser ein falsches Bild über die Dialysenmethode und die mit ihr bisher durchgeführten Messungen gäben. Es sei dabei seine Absicht, die Mißverständnisse zu beseitigen und zu beweisen, daß die Einwendungen, die wir gegen die Dialysenmethode in der von ihm angewandten Form erhoben hätten, unrichtig seien.

Zu dieser Abhandlung von BRINTZINGER haben wir zunächst eine grundsätzliche Feststellung zu machen: Die von uns gegen die Methode der Ionengewichtsbestimmung von BRINTZINGER vorgebrachten Einwände werden in der vorliegenden Arbeit von BRINTZINGER gar nicht besprochen, werden also auch nicht richtiggestellt. Statt dessen werden eine große Zahl von verschiedenen Punkten, die mit dem von uns aufgerollten Kernproblem überhaupt nichts oder nur sehr wenig zu tun haben, in größter Ausführlichkeit behandelt[2]). Wir möchten aber eine Diskussion, die an dem Wesen der Dinge vorbeigeht und die daher unfruchtbar bleiben muß, nach Möglichkeit vermeiden. Um nun einer Verschleierung der Hauptgesichtspunkte und einem Abgleiten der Diskussion auf verhältnismäßig nebensächliche Fragestellungen von vornherein zu begegnen, halten wir es für unbedingt erforderlich, zunächst noch einmal die wesentlichen Ergebnisse unserer Dialysemessungen und die darauf fußenden Einwendungen gegen die Versuchsdurchführung von BRINTZINGER klarzu-

[1]) H. BRINTZINGER, Z. physik. Chem. (A) **187** (1940) 317; im folgenden wird diese Arbeit von H. BRINTZINGER als „Entgegnung" zitiert. [2]) In diesem Zusammenhang sei auch auf eine frühere Diskussion über die Dialysenmethode zwischen H. BRINTZINGER und O. SCHMITZ-DUMONT [Z. anorg. allg. Chem. **226** (1935) 33; **227** (1936) 341, 347 u. 351] hingewiesen, in der BRINTZINGER ebenfalls auf die Kernfrage und die berechtigten Einwände von SCHMITZ-DUMONT nicht eingegangen ist.

stellen. Erst im Anschluß daran werden wir dann auf die Arbeit von BRINTZINGER im einzelnen eingehen.

Die Methoden der Molekulargewichtsbestimmung mit Hilfe der Dialyse und der freien Diffusion beruhen auf dem gleichen Grundprinzip: Die Wanderungsgeschwindigkeit eines in Lösung vorliegenden Stoffes in das reine Lösungsmittel hinein hängt unter anderem von dem Teilchengewicht des gelösten Stoffes ab, und zwar verhalten sich die Wanderungsgeschwindigkeiten zweier Stoffe (v_1, v_2) umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus ihren Molekulargewichten (M_1, M_2):

$$v_1 : v_2 = \sqrt{M_2} : \sqrt{M_1}\,.$$

Infolgedessen kann man nach dieser Formel aus den gemessenen Wanderungsgeschwindigkeiten zweier Substanzen bei Kenntnis des Molekulargewichtes der einen das Molekulargewicht der anderen Substanz berechnen. Der prinzipielle Unterschied der beiden Methoden besteht nur darin, daß die Wanderung des gelösten Stoffes aus der Lösung in das reine Lösungsmittel bei der Dialyse durch die Poren einer durchlässigen Membran erfolgt, während bei der freien Diffusion eine die Lösung von dem Lösungsmittel trennende Membran nicht vorhanden ist. Wenn also die beiden so nahe verwandten Methoden hinsichtlich der gemessenen Wanderungsgeschwindigkeiten verschiedener Stoffe und damit hinsichtlich der berechneten Teilchengewichte in manchen Fällen nicht die gleichen Ergebnisse liefern, so liegt die Vermutung nahe, daß die zwischengeschaltete Membran auf die Wanderung der betreffenden Stoffe einen wechselnden Einfluß hat. Es ist daher bei der Anwendung der Dialysenmethode zur Ionengewichtsbestimmung die Frage von größter Bedeutung, was für eine Membran man benutzt.

Selbstverständlich muß das Membranmaterial chemisch indifferent gegenüber den dialysierenden Substanzen sein und darf diese nicht in nennenswerter oder unterschiedlicher Menge adsorbieren. Ferner muß man aber auch von einer idealen Dialysiermembran noch fordern, daß ihr Porendurchmesser sehr groß im Vergleich zu dem Durchmesser der wandernden Teilchen ist. Wenn diese Bedingungen nicht erfüllt sind, wird man mit einer merklichen und für die verschiedenen Stoffe wechselnden Behinderung der normalen Wanderungsgeschwindigkeit zu rechnen haben. Nun verwendet BRINTZINGER als Dialysiermembranen die technisch hergestellten Cellulosefolien Cellophan 300 und Kuprophan 15, Membranen, deren mittlerer Porenradius etwa 20 Å beträgt. Die Abmessungen der Kapillaren

sind also nicht wesentlich größer als die Durchmesser der dialysierenden Teilchen, und es ist daher von vornherein eine durch die Membran unbehinderte Wanderung nicht zu erwarten.

Auf den Einfluß des Kapillarenquerschnittes auf die Dialysiergeschwindigkeit und die dadurch bedingte Fehlerquelle bei der Bestimmung von Teilchengewichten nach der Dialysenmethode hat auch MANEGOLD in einer kürzlich erschienenen Arbeit[1]) besonders hingewiesen. Unter Bezugnahme auf die Methodik von BRINTZINGER heißt es dort[2]): „Nach unserer Ansicht darf man zur Berechnung von Molekulargewichten aus der obigen Formel ($\delta^* \cdot \sqrt{M} = \text{const.}$, $\delta^* =$ Dialysekoeffizient) nur solche Permeationskoeffizienten (Permeabilitäten oder Dialysekoeffizienten) einsetzen, die an relativ groben und indifferenten Kapillarsystemen gewonnen wurden (z. B. eine Jenenser Glasfritte in der Apparatur von NORTHROP), in deren Kapillarräumen man noch mit freier Diffusion rechnen kann."

In der Tat konnten wir dann auch durch vergleichende Messungen nach der Methode der freien Diffusion und nach der Dialysenmethode in der von BRINTZINGER benutzten Versuchsanordnung eindeutig nachweisen, daß mit steigendem Molekulargewicht, also auch mit steigendem Teilchenvolumen, die Cellophan- und Kuprophanmembranen auf die freie Wanderungsgeschwindigkeit eine zunehmende Behinderung ausüben[3]). Je größer das Ionengewicht ist, um so kleiner wird das Verhältnis des Dialysekoeffizienten zum Diffusionskoeffizienten gefunden. Ferner konnten wir experimentell zeigen, daß die Dialysiergeschwindigkeit durch die Membran nicht mehr behindert wird, wenn man an Stelle der Cellophan- und Kuprophanmembranen wesentlich weitporigere Cellulosefolien, nämlich Cella-Filter mit einem mittleren Porendurchmesser von etwa 1000 Å, als Dialysiermembranen verwendet. Die Dialysekoeffizienten, die mit Hilfe von Cella-Filtern gemessen wurden, sind den entsprechenden Diffusionskoeffizienten proportional, und zwar für alle Elektrolyte, deren Ionengewichte kleiner als 5000 sind[4]).

Mit dem Problem der Porengröße der Membran und der Frage eines gehemmten oder ungehemmten Durchtrittes der wandernden Teilchen durch das Kapillarsystem hängt auch noch die folgende wichtige Frage zusammen: Welchen Einfluß hat der Fremdelektrolyt,

[1]) E. MANEGOLD, Kolloid-Z. **82** (1938) 26. [2]) E. MANEGOLD, loc. cit., S. 35. [3]) G. JANDER und H. SPANDAU, Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 355. [4]) G. JANDER und H. SPANDAU, Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 361; **187** (1940) 21.

dessen Anwesenheit in der Innen- und Außenlösung bei der Bestimmung von Ionengewichten erforderlich ist, auf die Größe des gemessenen Dialysekoeffizienten?

Bei der freien Diffusion läßt sich bekanntlich der Einfluß des Fremdelektrolyten rechnerisch leicht dadurch herausbringen, daß man das Produkt aus dem Diffusionskoeffizienten D und der Zähigkeit z der Lösung bildet. Dieses Produkt $D \cdot z$ ist für ein und denselben diffundierenden Stoff konstant, d. h. unabhängig von der Art und der Konzentration des Fremdelektrolyten. Wenn man also die Diffusionskoeffizienten zweier Stoffe in verschiedenen Fremdelektrolytlösungen gemessen hat und aus ihnen die Teilchengewichte berechnen will, so benutzt man die folgende Formel:

$$(D_1 \cdot z_1) \cdot \sqrt{M_1} = (D_2 \cdot z_2) \cdot \sqrt{M_2}.$$

Dieser gesetzmäßige Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten und der Zähigkeit der Lösung ist insofern von größter Wichtigkeit, als man in der Praxis meist vor die Aufgabe gestellt ist, die zu vergleichenden Diffusionskoeffizienten in verschiedenen Fremdelektrolytlösungen zu messen.

Eine analoge Beziehung zwischen den Dialysekoeffizienten eines Stoffes und den Zähigkeiten der vorliegenden Lösungen sollte gültig sein, sofern das Hindurchtreten des dialysierenden Ions durch die Poren lediglich auf dem Diffusionsvorgang beruht, eine Annahme, die man für die ideale Dialyse fordern muß. In der Tat ist bei Verwendung von Cella-Filtern als Dialysiermembranen die Gesetzmäßigkeit $\lambda \cdot z = \text{const}$ erfüllt, wie wir in unserer 2. Mitteilung[1]) gezeigt haben. Sie ist indessen nicht erfüllt, wenn die Dialyse durch Cellophanmembranen erfolgt. Vielmehr ist bei Benutzung von Cellophanmembranen das Produkt $\lambda \cdot z$ sowohl von der Konzentration als auch von der Art des Fremdelektrolyten außerordentlich stark abhängig[2]).

Zusammenfassend kann man also feststellen, daß die Dialyse durch Cella-Filter in jeder Beziehung dem Vorgang der freien Diffusion entspricht, während bei der Dialyse durch die engporigen Cellophanmembranen der Diffusionsvorgang innerhalb der Poren von anderen Vorgängen, deren Natur zum Teil noch unklar ist, überlagert und empfindlich gestört wird. Wir haben daher aus unseren Beobachtungen den Schluß gezogen, daß man aus den Dialysekoeffizienten

[1]) G. Jander und H. Spandau, Z. physik. Chem. (A) **187** (1940) 16.
[2]) G. Jander und H. Spandau, Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 346.

nur dann einwandfreie Aussagen über das Teilchengewicht machen kann, wenn die Dialysekoeffizienten unter Verwendung weitporiger Cella-Filter gemessen worden sind. Die von BRINTZINGER empfohlenen Cellophan- und Kuprophanmembranen sind dagegen ungeeignet.

Nachdem wir vorstehend noch einmal klargestellt haben, welche Einwendungen wir gegen die Dialysenmethode in der von BRINTZINGER benutzten Versuchsdurchführung erhoben haben und unter welchen Bedingungen die Messung des Dialysekoeffizienten zu exakten Ergebnissen führt, wollen wir im folgenden die einzelnen Abschnitte der Arbeit von BRINTZINGER eingehend besprechen.

B. Spezieller Teil.

1. Die Methode von NORTHROP und ANSON.

In der Einleitung zu unserer 1. Mitteilung haben wir die Glasfrittenmethode von J. H. NORTHROP und M. L. ANSON[1]) kurz erwähnt. BRINTZINGER wendet sich dagegen, daß wir dieses Verfahren zur Molekulargewichtsbestimmung als Dialysenmethode bezeichnet haben. Die für die Dialysenmethoden geltende Voraussetzung, daß der Diffusionsvorgang ausschließlich auf die Poren der Membran beschränkt ist, sei bei der Arbeitsweise von NORTHROP und ANSON nicht erfüllt; man müsse dieses Verfahren daher zu den Diffusionsmethoden rechnen. In der Tat bezeichnen die amerikanischen Forscher[1])[2]) die Glasfrittenmethode als Diffusionsmethode. Andererseits heißt es aber bei MCBAIN und LIU[2]): „Die Methode von NORTHROP beruht darauf, daß man zwei homogene Flüssigkeiten durch eine indifferente Membran ... trennt und somit das Diffusionsgefälle auf das Innere der Membran beschränkt". Der Frage der Homogenität der Lösungen in der Zelle und dem Außengefäß schenkten MCBAIN und LIU besondere Aufmerksamkeit; auf Grund der Ergebnisse ihrer Untersuchungen sind sie der Ansicht, daß eine vollständige Durchmischung jeder der beiden Lösungen gewährleistet ist, und daß also eine partielle Verarmung der Innenflüssigkeit an den dialysierenden Teilchen in der Nähe der Membran nicht eintritt. Infolgedessen hielten wir es für zweckmäßig, das Verfahren von NORTHROP und ANSON zu den Dialysenmethoden und nicht zu den Diffusionsmethoden zu rechnen. Auch von anderer Seite wird die Glasfrittenmethode als

[1]) J. H. NORTHROP und M. L. ANSON, J. Gen. Physiol. **12** (1929) 543.
[2]) J. W. MCBAIN und T. H. LIU, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 59.

Dialysenverfahren bezeichnet[1]). Ja sogar H. Brintzinger und H. Beier[2]) sprechen von Dialysekoeffizienten, die sie mit Hilfe einer Northrop-Zelle gemessen haben. Im übrigen halten wir es für ziemlich belanglos, ob man dieses Verfahren zu den Diffusions- oder Dialysenmethoden rechnet. Jedenfalls ist diese Frage im Zusammenhang des zu diskutierenden Problems ganz unwesentlich, da sie gar nichts mit den Einwendungen zu tun hat, die wir gegen die Dialysenmethode in der von Brintzinger angewandten Form erhoben haben.

2. Die Membranfrage.

Man sollte erwarten, daß sich Brintzinger in dem Teil seiner Entgegnung, dem er die Überschrift „Die Membranfrage" gegeben hat, mit dem Kernproblem befaßt und zu der von uns gemachten Beobachtung, daß die Cellophan- und Kuprophanmembranen infolge ihrer zu kleinen Kapillarquerschnitte auf die dialysierenden Stoffe eine wechselnde Behinderung ausüben, Stellung nimmt. Indessen wird auch hier die Frage der Porengröße überhaupt nicht angeschnitten. Vielmehr führt Brintzinger als Beweis für die Brauchbarkeit der Cellophan- und Kuprophanmembranen an, daß diese beiden Dialysiermembranen im Vergleich zu den übrigen von Brintzinger untersuchten Membranen (Glasfritten, Pergamentpapier) verhältnismäßig hohe Werte für die Dialysekoeffizienten liefern. Die Tatsache, daß Cellophan- und Kuprophanfolien eine gute Durchlässigkeit besitzen, ist aber kein Beweis dafür, daß auch verschieden große Moleküle in gleichem Maße unbehindert durch die Poren wandern können. Denn für die Durchlässigkeit einer Membran ist ja nicht nur der Kapillarenquerschnitt, sondern auch die Anzahl der Kapillaren pro cm^2 und die Dicke der Membran maßgebend. Das erkennt man z. B. an der kleinen tabellarischen Übersicht, in der die hier interessierenden charakteristischen Größen für Cellophan 300 und Cella-Filter einander gegenüber gestellt sind[3]).

Die beiden Membranarten ergeben für den Dialysekoeffizienten des Chlorions etwa die gleichen Werte, dabei unterscheidet sich aber ihr mittlerer Porenradius um den Faktor 25 und die Porenanzahl um den Faktor 440. Sie haben also etwa die gleiche Durchlässigkeit für

[1]) E. Manegold, Kolloid-Z. **56** (1931) 271. Dissertation K. Barth, Darmstadt (1936), S. 18. [2]) H. Brintzinger und H. Beier, Z. anorg. allg. Chem. **230** (1937) 381. [3]) Die Angaben über die Membrandimensionen sind einer Arbeit von E. Manegold [Kolloid-Z. **78** (1937) 129] entnommen.

Tabelle 1. Die Daten der Membranen Cellophan 300 und Cella-Filter.

	Porenradius in Å	Porenzahl pro cm^2	Membrandicke μ	Dialysekoeffizienten des Cl'-Ions. $^1/_{10}$ norm. Cl in 1 norm. $NaNO_3$ bei 23° C		
Cellophan 300	21	$215 \cdot 10^{10}$	40	1·100;	1·30;	1·07
Cella-Filter (100 sec)	510	$489 \cdot 10^{7}$	72	1·38;	1·35;	1·36

Chlorionen trotz des großen Unterschiedes im Kapillarenquerschnitt. Für den unbehinderten Durchtritt der gelösten Teilchen ist aber einzig und allein der Porenradius maßgebend: Bei dem engporigen Cellophan wird die Wanderung großer Moleküle oder Ionen behindert, bei Cella-Filtern ist eine Bremsung für Teilchen mit einem Gewicht unter 5000 dagegen nicht zu beobachten.

Als Bestätigung für die von uns nachgewiesene Behinderung der Dialysiergeschwindigkeit durch Cellophanmembranen mit steigendem Gewicht der dialysierenden Teilchen können auch die Messungen der Diffusions- und Dialysekoeffizienten verschieden basischer Chromsalzlösungen, die von C. Riess und K. Barth[1]) durchgeführt sind, dienen. Riess und Barth haben Lösungen von Chromchlorid, -nitrat und -sulfat, die sie durch Zugabe bestimmter Mengen Natronlauge auf die gewünschten Basizitätsgrade (0; 33·3; 50; 59·6; 66·6%) gebracht haben, nach den Methoden der freien Diffusion und der Dialyse durch Cellophanmembranen untersucht. Mit zunehmender Basizität der Chromlösung steigt bekanntlich das Teilchengewicht der durch Hydrolyse und anschließende Kondensation entstehenden basischen Chromverbindungen anfangs langsam und später sehr stark an[2]). Demgemäß findet man mit wachsendem *NaOH*-Gehalt der Chromlösungen ein Absinken des Diffusionskoeffizienten. Riess und Barth haben nun festgestellt, daß die durch Cellophanmembranen gemessenen Dialysekoeffizienten mit steigendem Teilchengewicht wesentlich stärker absinken als die entsprechenden Diffusionskoeffizienten. Ihre Meßergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Die ersten beiden Spalten der Tabelle enthalten Angaben über die der Diffusion bzw. Dialyse unterworfenen Lösungen. In der dritten

[1]) C. Riess und K. Barth, Collegium 1935, 62. [2]) G. Jander und W. Scheele, Z. anorg. allg. Chem. **206** (1932) 241.

Tabelle 2. Diffusions- und Dialysekoeffizienten von Chromsalzlösungen (Riess und Barth)[1]).

Untersuchtes Chromsalz	Basizität in %	$1/D^2$ (freie Diffusion)	$1/\lambda^2$ (Dialyse)	λ^2/D^2
Chromnitrat	0	4·00	2·37	1·69
	33·3	4·23	3·90	1·11
	50	6·60	7·35	0·90
	66·6	16·0	59·1	0·27
Chromchlorid	0	2·36	2·24	0·90
	33·3	4·17	4·49	0·93
	50	5·68	7·50	0·76
	66·6	10·4	20·0	0·52
Chromsulfat	0	4·49	4·29	1·05
	33·3	5·05	6·44	0·79
	50	5·33	8·35	0·64
	54	8·5	19·06	0·45

Vertikalreihe ist nicht der gemessene Diffusionskoeffizient selbst eingetragen, sondern der Ausdruck $1/D^2$, der dem Teilchengewicht direkt proportional ist. In der 4. Spalte findet man die entsprechende, auf Grund der Dialysemessungen von Barth und Riess berechnete Größe $1/\lambda^2$. In der letzten Vertikalreihe steht schließlich das Verhältnis λ^2/D^2, das hier besonders interessiert. Bei jedem der drei Chromsalze nimmt dieses Verhältnis mit zunehmender Basizität stark ab, d. h. die gemessenen Dialysekoeffizienten sind den entsprechenden Diffusionskoeffizienten nicht proportional, sie werden mit wachsendem Teilchengewicht im Vergleich zu den Diffusionskoeffizienten viel zu klein gefunden. Demgemäß stimmen auch die Molekulargewichte, die man aus den Dialysekoeffizienten berechnet, nicht mit denen überein, die sich aus den Diffusionskoeffizienten ergeben.

Als weitere Begründung für die Eignung von Cellophan und Kuprophan als Dialysiermembranen gibt Brintzinger ferner an, daß viele von ihm und seinen Mitarbeitern mit Hilfe dieser Membranen durchgeführten Messungen zu „erwarteten bzw. plausiblen Teilchengewichten" geführt hätten. Dabei ist aber unklar, was unter plausiblen Gewichten zu verstehen ist; von einer Bestätigung seiner Teilchengewichte nach anderen Methoden kann jedenfalls keine Rede sein; sagt Brintzinger auf S. 317 doch selbst, daß man „auffallend

[1]) C. Riess und K. Barth, Collegium 1935, 68.

wenig über die Zusammensetzung der in Lösung sich befindenden Einzelteilchen" wisse. Wie wir schon in unserer 1. Mitteilung[1]) festgestellt haben, ist ein Vergleich der Ergebnisse BRINTZINGERS mit denen anderer Methoden nur in den allerwenigsten Fällen möglich, da die meisten der von BRINTZINGER untersuchten Substanzen nach anderen Methoden nicht untersucht sind.

Auf die in diesem Zusammenhang erwähnten Dialyseversuche an einigen Isopolysäuren (Molybdänsäuren, Wolframsäuren und Vanadinsäuren) und die Behauptung, daß nach der Dialysenmethode die „richtigen Teilchengewichte", nach der Diffusionsmethode dagegen zu niedrige Gewichte gefunden würden, werden wir im Abschnitt 4 ausführlich eingehen.

Die von BRINTZINGER angeführten beiden Arbeiten von MCBAIN[2]) erbringen unseres Erachtens nicht den Beweis, daß Cellophanmembranen für alle molekulardispersen Stoffe bei Dialyseversuchen ohne Siebwirkung durchlässig sind. MCBAIN hat lediglich die Durchlässigkeit von Cellophan bei Ultrafiltrationsversuchen unter hohen Drucken untersucht. Ein gleichartiges Verhalten einer Membran gegenüber Dialyse und Ultrafiltration ist aber keineswegs selbstverständlich und auch nicht ohne weiteres zu erwarten, da die treibenden Kräfte bei beiden Vorgängen grundverschieden sind. Im übrigen betont MCBAIN selbst ausdrücklich, daß die Ultrafiltration keine Beziehung zur Diffusion und Dialyse besitzt[3]).

Zum Schluß dieses Abschnittes wird es von BRINTZINGER so dargestellt, als ob wir lediglich zu den bereits vorhandenen geeigneten Membranen noch eine weitere, für die Messungen mit der Dialysenmethode brauchbare zur Verfügung gestellt hätten. Wir schlagen die Cellamembranen nicht als zusätzliche Membranen vor, mit denen man auch dialysieren kann, sondern wir haben durch unsere Messungen den Beweis erbracht, daß nur die Cella-Filter, nicht aber die Cellophanfolien, als Dialysiermembranen geeignet sind.

3. Das Bezugsion.

Sowohl bei der Methode der freien Diffusion als auch bei der Dialysenmethode kann man das Teilchengewicht eines Stoffes aus

[1]) G. JANDER und H. SPANDAU, Z. physikal. Chem. (A) **185** (1939) 334.
[2]) J. W. MCBAIN und S. S. KISTLER, J. Gen. Physiol. **12** (1928) 187; Trans. Faraday Soc. **26** (1930) 157. [3]) J. W. MCBAIN und S. S. KISTLER, J. Gen. Physiol. **12** (1928) 194 und 199.

dessen gemessener Wanderungsgeschwindigkeit allein nicht berechnen, sondern man benötigt zur Durchführung noch eine Bezugssubstanz, deren Gewicht man kennen muß und deren Wanderungsgeschwindigkeit unter gleichen Bedingungen zu bestimmen ist. Wie BRINTZINGER in seiner Entgegnung selbst schreibt, ist die Wahl des richtigen Bezugsstoffes von größter Wichtigkeit. G. JANDER und Mitarbeiter sind bei der Bestimmung der Aggregation der Isopolybasen, der Iso- und Heteropolysäuren im allgemeinen so verfahren, daß sie das nichtaggregierte Ion desselben jeweils untersuchten Systems als Bezugsion verwendet haben; damit hatten sie die Gewähr dafür, daß sie nur die Diffusionskoeffizienten einander sehr ähnlicher Stoffe verglichen. BRINTZINGER hat dieser Bedingung, daß man nur die Wanderungsgeschwindigkeiten nahe verwandter Substanzen zueinander in Beziehung setzen darf, keine besondere Aufmerksamkeit geschenkt, sondern hat bei der Durchführung seiner Dialysen ziemlich wahllos das Thiosulfat- oder Chromation als Bezugsion benutzt. Für die Bezugssubstanz ist natürlich eine notwendige Voraussetzung, daß man ihr Teilchengewicht genau kennt. Ist das nun bei den Chromat- und Thiosulfationen der Fall? Bekanntlich sind diese Ionen stark hydratisiert. So berechnen BRINTZINGER, RATANARAT und OSSWALD[1]) unter Bezug auf das als nicht hydratisiert angenommene Jodion als unteren Grenzwert für die Hydratation von Thiosulfat- bzw. Chromation 21 Moleküle Wasser. Demgemäß rechnen sie auch in dieser Arbeit, in der sie die Hydratation zahlreicher Ionen durch Vergleich ihrer Dialysekoeffizienten mit denen des Thiosulfations bestimmen, für das Thiosulfation mit einem Gewicht 490 ($=S_2O_3 \cdot 21\,H_2O$). Sie setzen dabei also voraus, daß die Thiosulfationen — und ebenso die Elementarionen, deren Hydratation ermittelt werden soll — mit dem Hydratwasser stabile Komplexe bilden und die Komplexe bei der Dialyse als Ganzes wandern, daß also das Gewicht der Hydrathülle den Dialysekoeffizienten mitbestimmt. Würde man dagegen annehmen, daß das Hydratwasser die Ionen nur als lose Hülle gerichteter Moleküle umgibt und bei der Wanderung durch das Lösungsmittel nicht beteiligt ist, also auf die Dialysekoeffizienten ohne Einfluß ist, so käme man zu Widersprüchen, man würde nämlich für einige Elementarionen (Cäsium, Halogenionen) Gewichte berechnen, die kleiner sind, als sie den nichthydratisierten Ionen zukommen. Einen weiteren Hinweis

[1]) H. BRINTZINGER, CH. RATANARAT und H. OSSWALD, Z. anorg. allg. Chem. **223** (1935) 102.

für die starke Hydratation des Chromations und ihren Einfluß auf die Wanderungsgeschwindigkeit haben wir in unserer 1. Mitteilung[1]) erbracht. Der Diffusions- bzw. der Dialysekoeffizient des Chromations ist kleiner als der entsprechende Wert für das Bichromation, folglich ist das Teilchengewicht in Chromatlösungen größer als in Bichromatlösungen. Man kann also nicht mit dem Gewicht 116 des unhydratisierten Chromations oder 112 des unhydratisierten Thiosulfations rechnen. Hierauf haben wir in unserer 1. Mitteilung[1]) hingewiesen, da BRINTZINGER nur in einigen Arbeiten das Gewicht der hydratisierten Ionen, in den meisten Untersuchungen dagegen trotz seiner eigenen, oben erwähnten Beobachtungen das Gewicht der unhydratisierten Ionen seinen Rechnungen zugrunde legt.

Nun versucht BRINTZINGER, unsere Behauptung, daß das Chromation hydratisiert ist und das Formelgewicht von 116 für die Wanderungsgeschwindigkeit nicht maßgebend ist, dadurch zu entkräftigen, daß er eine im Jahre 1929 erschienene Arbeit von G. JANDER, D. MOJERT und TH. ADEN[2]) zitiert, in welcher das Chromat als Bezugsion zur Berechnung des Ionengewichtes der Hexawolframsäure benutzt wurde. Die genannte Arbeit ist eine der ersten, in welcher die Diffusionsmethode zur Untersuchung der Aggregation der Iso- und Heteropolysäuren benutzt wurde. Selbstverständlich ist man bei der über viele Jahre sich erstreckenden Untersuchung eines größeren Arbeitsgebietes gelegentlich gezwungen, manche Vorstellungen, die man sich anfangs gebildet hatte, später auf Grund neuer experimenteller Ergebnisse einer Revision zu unterziehen. So hat sich z. B. gerade der von BRINTZINGER angeführte, seinerzeit gemessene Diffusionskoeffizient des Chromats ($D_{10} \cdot z = 0{\cdot}78$) bei einer Nachprüfung als nicht richtig herausgestellt. Wenn man die von JANDER, MOJERT und ADEN durchgeführte Berechnung unter Verwendung des richtigen Diffusionskoeffizienten ($D_{16} = 0{\cdot}62$) wiederholt, so findet man unter Zugrundelegung des Gewichtes 116 des Chromats für das Hexawolframation ein falsches Ionengewicht, nämlich:

$$M_{HW_6O_{21}} = \left(\frac{D_{WO_4}}{D_{HW_6O_{21}}}\right)^2 \cdot M_{CrO_4} = \left(\frac{0{\cdot}62}{0{\cdot}259}\right)^2 \cdot 116 = 667\,.$$

Das richtige Gewicht von $HW_6O_{21}^{5-}$ ist aber 1440 oder noch größer, falls es hydratisiert ist. Man erhält also ein zu kleines Gewicht, wenn man das Gewicht des unhydratisierten Chromats benutzt. Das gleiche

[1]) G. JANDER und H. SPANDAU, Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 358.

[2]) G. JANDER, D. MOJERT und TH. ADEN, Z. anorg. allg. Chem. **180** (1929) 129.

ist der Fall, wenn man das Gewicht des Monowolframations entsprechend berechnet (136 statt 248 für WO_4 oder 284 für $WO_4 \cdot 2aq$).

Derartige Rechnungen können nur dann zu richtigen Ergebnissen führen, wenn man über die Hydratation der Bezugsionen genau Bescheid weiß. Das ist aber leider heute noch nicht der Fall. Die von BRINTZINGER stets vorgenommene Bezugnahme auf das Chromat oder Thiosulfat erscheint uns daher wenig sinnvoll, und wir stehen den so berechneten Teilchengewichten von BRINTZINGER sehr skeptisch gegenüber. Völlig unverständlich ist uns das Vorgehen von BRINTZINGER, für das Thiosulfat in manchen Arbeiten das Gewicht 112, in anderen dagegen das Gewicht 490 zu wählen.

4. Vergleich der Diffusionskonstanten mit den Dialysekoeffizienten im Falle der Isopolysäuren.

a) System der Vanadinsäuren.

Die von H. BRINTZINGER und J. WALLACH[1]) gemessenen Dialysekoeffizienten der Mono-, Di- und Tetravanadationen sind den entsprechenden Diffusionskoeffizienten, die von G. JANDER und K. F. JAHR[2]) bestimmt wurden, in der Tat proportional, wie das auch aus der Tabelle 1 der Entgegnung von BRINTZINGER hervorgeht. Indessen stimmen die Ergebnisse einiger Dialyseversuche der verschiedenen Vanadinsäure-Anionen, die neuerdings von JAHR mit der Apparatur von BRINTZINGER unter Verwendung von Dialysiermembranen aus Cellophan 300 durchgeführt sind, nicht mit den Diffusionsergebnissen überein. Diese Dialyseversuche von JAHR, die bisher nicht veröffentlicht sind und deren Kenntnis wir einer persönlichen Mitteilung von Herrn JAHR (Anorg.-chem. Institut der T. H. Berlin) verdanken, seien hier in tabellarischer Form kurz angeführt, da sie unseren eigenen, am System der Wolframsäuren gemachten Beobachtungen über die Unbrauchbarkeit von Cellophan als Dialysiermembran entsprechen.

Tabelle 3. Dialysemessungen von JAHR an Vanadinsäuren (Membran: Cellophan 300).

Dialysierendes Ion	$\lambda_{22} \cdot z$	$D_{10} \cdot z$	λ/D
Vanadinyl	0·263	0·432	0·609
Monovanadat	0·265	0·467	0·568
Divanadat	0·305	0·392	0·778
Tetravanadat	0·215	0·346	0·622
Pentavanadat	0·183	0·298	0·609

[1]) H. BRINTZINGER und J. WALLACH, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935) 103.
[2]) G. JANDER und K. F. JAHR, Z. anorg. allg. Chem. **212** (1933) 1.

Die in der 3. Spalte der Tabelle 3 aufgeführten Diffusionskoeffizienten $D_{10} \cdot z$ sind der Arbeit von G. JANDER und K. F. JAHR[1]) entnommen. Das Verhältnis des Dialysekoeffizienten zum Diffusionskoeffizienten, das in der letzten Vertikalreihe eingetragen ist, kann nicht als konstant bezeichnet werden. Die λ/D-Werte für Mono- und Divanadat unterscheiden sich z. B. um 27 % (bezogen auf $\lambda/D = 0{\cdot}778$. Es ist also unmöglich, die richtigen Teilchengewichte der Vanadationen aus den von JAHR gemessenen Dialysekoeffizienten zu berechnen. Somit sind nach den Versuchen von JAHR die Cellophanmembranen für die Dialyse der Vanadinsäuren völlig unbrauchbar.

Mit den von uns empfohlenen Cellamembranen hat dagegen K. F. JAHR für sämtliche Vanadationen Dialyseergebnisse erhalten, die mit den Diffusionsmessungen ausgezeichnet übereinstimmen, wie die Tabelle 4 zeigt.

Tabelle 4. Dialyseversuche von K. F. JAHR an Vanadinsäuren mit Cella-Membranen[2]).

Dialysierendes Ion	$\lambda_{22} \cdot z$	$D_{10} \cdot z$	λ/D	Abweichung vom Mittel
Vanadinyl	0·499	0·432	1·155	+0·3%
Monovanadat	0·524	0·467	1·122	−2·6%
Divanadat	0·450	0·392	1·148	−0·4%
Tetravanadat	0·408	0·346	1·179	+2·3%
Pentavanadat	0·343	0·298	1·150	−0·2%
Oktovanadat	0·290	0·250	1·160	+0·7%
		Mittel	1·153	

Die mit Cella-Filtern gemessenen Dialysekoeffizienten sind also den entsprechenden Diffusionskoeffizienten proportional; die Abweichung des Verhältnisses λ/D vom Mittelwert beträgt maximal 2·6 %. Unsere eigenen Dialyseversuche an Di- und Pentavanadationen mit Hilfe von Cella-Filtern haben ebenfalls Werte für λ/D ergeben, die miteinander innerhalb der Fehlergrenze der beiden Methoden übereinstimmen ($\lambda/D = 0{\cdot}742$ bzw. $0{\cdot}703$)[3]).

[1]) G. JANDER und K. F. JAHR, Z. anorg. allg. Chem. **212** (1933) 9. [2]) Die Lösungen waren sämtlich 0·05 m an Na_3VO_4 und 0·5 m an $NaClO_4$. Zur Einstellung des p_H wurde $NaOH$ und $HClO_4$ verwendet. [3]) G. JANDER und H. SPANDAU, Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 364.

b) System der Wolframsäuren.

In der Tabelle 1 unserer 1. Mitteilung haben wir die Diffusions- und Dialysekoeffizienten der Wolframate einander gegenübergestellt. Die in dieser Tabelle aufgeführten Diffusionskoeffizienten sind der zusammenfassenden Arbeit von G. JANDER und K. F. JAHR[1]) aus dem Jahre 1935 entnommen, sie sind die Mittelwerte aller Diffusionsversuche an Wolframsäuren, die in den Jahren 1929 bis 1934 von verschiedenen Mitarbeitern JANDERS in außerordentlich großer Zahl ausgeführt sind. Es ist wohl nicht verwunderlich, daß diese endgültigen, aus vielen Messungen gemittelten Diffusionskoeffizienten mit den ersten vorläufigen Werten[2]), die nur auf Grund einiger weniger Diffusionen berechnet waren, nicht genau übereinstimmen. Im übrigen sind die Unterschiede recht gering ($D_{10} \cdot z = 0{\cdot}53$ bzw. $0{\cdot}24$ gegenüber $0{\cdot}54$ bzw. $0{\cdot}22$ früher). Im Zusammenhang der uns interessierenden Fragen war es völlig überflüssig, die alten überholten Diffusionsmessungen in der Tabelle 1 gesondert anzuführen. In unserer 1. Mitteilung kam es uns nur darauf an, an Hand der Tabelle 1 und der zugehörigen anschaulichen Abb. 2 zu zeigen, daß in verdünnten Wolframatlösungen, deren p_H zwischen $6{\cdot}0$ und $1{\cdot}5$ variiert wird, stets eine Hexawolframsäure vorliegt, und daß nach den Diffusionen die Gewichte der Mono- zur Hexawolframsäure im Verhältnis $1:4{\cdot}9$ stehen. Mit diesen Diffusionsergebnissen, die im übrigen mit Hilfe zahlreicher anderer methodischer Untersuchungen, wie potentiometrischen, konduktometrischen Titrationen, Lichtabsorptionsmessungen, präparativen Darstellungen, bestätigt wurden, stehen die Dialysemessungen von BRINTZINGER nicht in Übereinstimmung. Statt des Verhältnisses $1:4{\cdot}9$ findet BRINTZINGER das Verhältnis $1:5{\cdot}8$, ja sogar für Lösungen, deren p_H kleiner als 5 ist, ein Verhältnis $1:11$, woraus er auf die Existenz einer Dodekawolframsäure geschlossen hat. Diesen aus den Dialysen berechneten Verhältnissen kommt aber keine Realität zu, sie werden nur vorgetäuscht infolge Verwendung der ungeeigneten Cellophanmembranen, da die großvolumigen Hexawolframationen bei der Wanderung durch die Poren der Membran behindert werden. Das zeigen unsere eigenen Dialysemessungen der Wolframsäuren, die sowohl mit Cellophan als auch mit Cellamembranen durchgeführt wurden und die in der folgenden Tabelle noch einmal zusammengestellt sind.

[1]) G. JANDER und K. F. JAHR, Kolloid-Beih. **41** (1935) 18 bis 27.

[2]) G. JANDER, D. MOJERT und TH. ADEN, Z. anorg. allg. Chem. **180** (1929) 136.

Tabelle 5. Dialysekoeffizienten an Wolframsäuren.

Membran	Dialysierter Stoff	p_H	λ_{23}	$(\lambda_x/\lambda_1)^2$
Cellophan-Membran 7	Monowolframat	9·8: 11·9	0·540	
	Hexawolframat	4·2; 4·9	0·160	1 : 11·4
	„	2·0; 3·1	0·128	1 : 17·8
Cellophan-Membran 8	Monowolframat	10·5; 10·7	0·380	
	Hexawolframat	4·3; 4·4	0·085	1 : 20
	„	2·0	0·0706	1 : 29
Cella-Filter C · 3	Monowolframat	11·0	0·705	
	Hexawolframat	2·1	0·308	1 : 5·23
Cella-Filter C · 4	Monowolframat	11·2; 12·0	0·3848	
	Hexawolframat	4·4; 4·7	0·1697	1 : 5·15

Bei Benutzung der Cellophanmembran 7 finden wir im p_H-Gebiet 4·2 bis 4·9 ein Verhältnis 1:11·4 und im p_H-Gebiet 2·0 bis 3·1 das Verhältnis 1:17·8. Es wäre aber weit gefehlt, wenn man daraus den Schluß ziehen wollte, daß es sich hierbei um eine Dodekawolframsäure und eine Tri-Hexawolframsäure handelte. Die Messungen mit der Cellophanmembran 8 ergeben sogar die Verhältnisse 1:20 bzw. 1:29. Alle diese hohen Werte sind nur darauf zurückzuführen, daß die engporigen Cellophanmembranen die Wanderung der großen Hexawolframationen behindern[1]). Denn bei der Verwendung von Cella-Filtern mit ihrem 25mal so großen mittleren Porendurchmesser findet man unabhängig vom p_H das Verhältnis 1:5·23 bzw. 1:5·15, Werte, die mit dem aus den Diffusionsversuchen resultierenden Verhältnis 1:4·9 recht gut übereinstimmen.

Nun behauptet Brintzinger in seiner Entgegnung, daß seine Dialysemessungen die „richtigen" Teilchengewichte für die Polywolframsäuren geliefert hätten. Die Ionengewichte von WO_4^{2-} und $W_6O_{21}^{6-}$ ständen nämlich zueinander im Verhältnis 1:5·8, und dieses selbe Verhältnis ergäbe sich ja aus seinen Dialysekoeffizienten. Zu dieser Behauptung haben wir folgendes zu bemerken: Theoretisch läßt sich bisher nichts darüber aussagen, welches das richtige Verhältnis der Ionengewichte von Mono- zu Hexawolframsäure ist, da

[1]) Offenbar haben die beiden Typen von Hexawolframationen, $HW_6O_{21} \cdot aq^{5-}$, die in schwach sauren Lösungen vorliegen ($p_H = 6{\cdot}0-4{\cdot}0$), und $H_3W_6O_{21} \cdot aq^{3-}$, die im p_H-Gebiet 4·0—1·5 beständig sind, verschiedene Teilchenvolumina, so daß die letzteren noch stärker gehemmt werden als die ersteren.

man nichts über die Anteile der Hydrathülle an den Gewichten des Mono- und des Hexawolframations weiß. Prozentual spielt natürlich eine Hydrathülle bei kleinen Ionengewichten eine bedeutend größere Rolle als bei Ionen mit großer Masse. Wenn beide Ionenarten nicht hydratisiert sind, so ist das Gewicht von $(H_3W_6O_{21})^{3-}$ in der Tat 5·8mal so groß wie dasjenige von $(WO_4)^{2-}$. Diese Annahme, daß die Ionen überhaupt kein Hydratwasser binden, ist aber sehr unwahrscheinlich und für das Monowolframation sicher nicht richtig. Nehmen wir einmal an, daß das Monowolframation nur zwei Moleküle H_2O bindet, so stehen die Ionen $(WO_4 \cdot 2H_2O)^{2-}$ zu $(H_2W_6O_{21})^{3-}$ im Verhältnis 1:5·1. Das richtige Verhältnis der Ionengewichte ist also aus theoretischen Überlegungen nicht abzuleiten, sondern nur auf Grund der Diffusionsmessungen oder richtig durchgeführter Dialysemessungen (unter Verwendung weitporiger Membranen) zu bestimmen.

Wie schon oben erwähnt, hat BRINTZINGER aus dem mittels Dialyse gefundenen Verhältnis 1:11 den Schluß gezogen, daß in diesen Lösungen die Wolframsäure als Dodekawolframsäure vorläge. Es handelte sich bei seinen Versuchen um Lösungen, deren Konzentration an $WO_3 = 0{\cdot}05$ mol. war und deren p_H von BRINTZINGER zu 4·5 und 5·0 angegeben ist. Diese Messungen setzt BRINTZINGER nun in seiner Entgegnung in Parallele zu den kürzlich von G. JANDER und F. EXNER[1]) durchgeführten Untersuchungen der Metawolframsäure. G. JANDER und F. EXNER haben Lösungen von Natriummetawolframat durch Cella-Filter dialysiert und konnten nachweisen, daß die Metawolframsäure unter bestimmten Bedingungen eine 12fach aggregierte Säure ist. Für die Existenz dieser Dodekasäure ist aber notwendig, daß die Natriummetawolframatlösung hochkonzentriert, nämlich mindestens 1 mol. an WO_3 ist und ihr p_H zwischen 2·0 und 3·0 liegt. Sowohl mit steigender Verdünnung als auch mit zunehmendem p_H spaltet diese Dodekawolframsäure in zwei Hexawolframationen auf. Die Aufspaltung ist bereits vollständig bei einem p_H von 4·8 und einer WO_3-Konzentration von $^1/_{10}$ mol., erst recht natürlich von $^1/_{20}$ mol., wie sie bei den Versuchen von BRINTZINGER vorlag. Obwohl die Bedingungen der Existenz und der Aufspaltung der Metawolframsäure ausführlich in der Arbeit von JANDER und EXNER dargelegt sind, sieht BRINTZINGER in diesen Messungen eine

[1]) G. JANDER und F. EXNER, Z. physik. Chem. (A) **187** (1940) 163.

Bestätigung für seine eigenen, unter ganz anderen Bedingungen durchgeführten Dialyseversuche und schreibt dazu: „Nunmehr konnten aber G. JANDER und F. EXNER mit Hilfe der Dialysenmethode doch die Existenz der von uns zuerst festgestellten Dodekawolframationen bestätigen. Allerdings versäumten sie, in dieser Arbeit zu erwähnen, daß das Dodekawolframation schon früher durch uns gefunden wurde." Dabei kann von einer Bestätigung der Messungen von BRINTZINGER gar nicht die Rede sein. Im Gegenteil wurde erneut gezeigt, daß unter den Versuchsbedingungen von BRINTZINGER (Konzentration und p_H) stets nur eine Hexawolframsäure vorliegt. Daß BRINTZINGER eine Dodekawolframsäure gefunden zu haben glaubt, hat seinen Grund lediglich in den von ihm benutzten ungeeigneten Cellophanmembranen.

c) System der Molybdänsäuren.

Im Zusammenhang der von uns durchgeführten Untersuchung über die Brauchbarkeit der Dialysenmethode und der verschiedenen Dialysiermembranen ist die Frage der Existenz der Trimolybdänsäure völlig belanglos. Wir haben den Dialysekoeffizienten des Trimolybdations, der von H. und W. BRINTZINGER[1]) gemessen wurde, in die Tabelle 2 unserer I. Mitteilung[2]) nur der Vollständigkeit halber aufgenommen, ohne daraus irgendwelche Folgerungen auf die Anwendbarkeit der Dialysenmethode zu ziehen. Es ist uns daher unverständlich, warum BRINTZINGER in seiner Erwiderung derartig breite Ausführungen historischer Art über die Existenz und den Nachweis der Trimolybdänsäure macht. Wir wollen auf diese nebensächlichen historischen Darlegungen nur insoweit eingehen, wie sie unrichtige Angaben enthalten. Daß G. JANDER, K. F. JAHR und W. HEUKESHOVEN[3]) bei ihrer ersten Untersuchung des Molybdänsäuresystems eine Trimolybdänsäure mittels Diffusion nachgewiesen zu haben glaubten, wird in den späteren Arbeiten keineswegs verschwiegen, wie dies BRINTZINGER behauptet. Sowohl in der Arbeit von G. JANDER und H. WITZMANN[4]) als auch in der zusammenfassenden Darstellung über die Iso- und Heteropolysäuren von G. JANDER und K. F. JAHR[5])

[1]) H. BRINTZINGER und W. BRINTZINGER, Z. anorg. allg. Chem. **196** (1931) 55. [2]) G. JANDER u. H. SPANDAU, Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 338. [3]) G. JANDER, K. F. JAHR u. W. HEUKESHOVEN, Z. anorg. allg. Chem. **194** (1930) 383. [4]) G. JANDER und H. WITZMANN, Z. anorg. allg. Chem. **215** (1933) 316. [5]) G. JANDER und K. F. JAHR, Kolloid-Beih. **41** (1934) 34.

befindet sich ein Hinweis, daß früher[3]) in einem schmalen p_H-Bereich eine Trimolybdänsäure festgestellt sei, daß aber diese Beobachtungen durch eine größere Anzahl neuerer Messungen nicht bestätigt werden konnten.

Wir haben in unserer 1. Mitteilung die Dialysemessungen der Molybdänsäuren von BRINTZINGER nicht wegen der Trimolybdänsäure erwähnt, sondern aus dem Grunde, weil das Verhältnis der Dialysekoeffizienten der Hexa- bzw. Dodekawolframsäure zur Monomolybdänsäure ein anderes als das der entsprechenden Diffusionskoeffizienten ist. Das Gewicht des Monomolybdats und der Polymolybdate stehen nach den Diffusionsversuchen im Verhältnis 1:4·0 bzw. 1:7·5, nach den Dialysemessungen dagegen im Verhältnis 1:5·7 bzw. 1:11·4. Auch hier gilt wieder das gleiche, was wir schon ausführlich beim System der Wolframsäuren festgestellt haben, daß nämlich das Gewichtsverhältnis durch die Hydratation der Ionen mitbestimmt wird und daß andererseits die zu hoch gefundenen Dialysekoeffizienten der Hexa- und Dodekamolybdänsäure durch die hemmende Wirkung der engen Poren der Cellophanmembranen zu erklären sind.

5. Die Unabhängigkeit des Dialysekoeffizienten von der Wasserstoffionenkonzentration.

Im Abschnitt 5 seiner Entgegnung behauptet BRINTZINGER, daß wir eine seiner Arbeiten[1]), die wir im Kapitel II A 4 unserer 1. Mitteilung zitiert haben, hinsichtlich ihrer Zielsetzung falsch gedeutet hätten. Es sei in dieser Arbeit mit dem Titel „Die Unabhängigkeit der Ionengewichtsbestimmung von der Wasserstoffionenkonzentration der zu dialysierenden Lösung" nicht beabsichtigt gewesen, zu beweisen, daß der Dialysekoeffizient eines Stoffes bei verschiedener Wasserstoffionenkonzentration konstant bleibe. Wenn BRINTZINGER diese Fragestellung nicht untersuchen wollte, so müssen wir ihm dann den viel schwerwiegenderen Vorwurf machen, daß er in vielen Arbeiten (Aggregation der Isopolysäuren) Dialysemessungen bei verschiedenem p_H durchgeführt hat, ohne sich vorher davon überzeugt zu haben, ob bei p_H-unabhängigen Substanzen ein Einfluß des p_H auf den Dialysekoeffizienten vorhanden ist oder nicht.

[1]) H. BRINTZINGER, CH. RATANARAT und W. ECKART, Z. anorg. allg. Chem. 228 (1936) 77.

6. Über die Abhängigkeit des Dialysekoeffizienten von der Konzentration des Fremdelektrolyten.

Die Frage des Einflusses des Fremdelektrolyten auf den Wert des Dialysekoeffizienten ist nicht nur von gewissem theoretischem, sondern auch von großem praktischem Interesse. Wenn nämlich der Fremdelektrolyteinfluß auf den Dialysekoeffizienten der gleiche ist wie auf den Diffusionskoeffizienten, so kann man — ebenso wie das G. JANDER und Mitarbeiter bei der Anwendung der Diffusionsmethode getan haben — Dialysekoeffizienten mehrerer Stoffe miteinander vergleichen, die nicht in der gleichen Fremdelektrolytlösung gemessen sind, ohne daß man darauf angewiesen ist, sich stets auf ein unsicheres Bezugsion, wie Chromat oder Thiosulfat, zu beziehen. Deswegen haben wir der Untersuchung der Abhängigkeit des Dialysekoeffizienten von der Konzentration besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen haben wir im Zusammenhang im allgemeinen Teil der vorliegenden Arbeit besprochen. Hier sei daher nur noch einmal betont, daß bei Verwendung von Cellophanmembranen ein starker Einfluß der Konzentration des Fremdelektrolyten auf den Dialysekoeffizienten vorhanden ist, der sich nicht — wie bei der Methode der freien Diffusion — durch Bildung des Produktes aus dem Wanderungskoeffizienten und der Zähigkeit der Lösungen eliminieren läßt, daß dagegen bei Benutzung von Cella-Filtern für sämtliche untersuchten Fremdelektrolyte und deren verschiedenste Konzentrationen stets die Gleichung erfüllt ist: $\lambda \cdot z = \text{const}$, entsprechend der Gleichung bei der freien Diffusion: $D \cdot z = \text{const}$.

Auf dieses außerordentlich unterschiedliche Verhalten der von BRINTZINGER bzw. uns benutzten Membranarten geht BRINTZINGER in seiner vorstehenden Arbeit überhaupt nicht ein. In dem Abschnitt 6 wird von BRINTZINGER lediglich die eine Frage angeschnitten, ob bei Cellophanmembranen ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen der Fremdelektrolytkonzentration c und dem Logarithmus des Dialysekoeffizienten besteht oder nicht. BRINTZINGER und ECKARDT[1]) hatten diese Gesetzmäßigkeit in Gestalt einer linearen Funktion zwischen $\log \lambda$ und c aufgestellt, und zwar auf Grund von Untersuchungen, die sich nur über einen kleinen Konzentrationsbereich (Grenzen 1:50) erstreckten. Wir haben an einem anderen Beispiel die Konzentration bis zu den Grenzen 1:1000 variiert und konnten zeigen, daß dieses

[1]) H. BRINTZINGER und W. ECKARDT, Z. anorg. allg. Chem. **231** (1937) 237.

Gesetz nicht erfüllt ist. Der Vorschlag von BRINTZINGER, wir hätten zur Prüfung seines Gesetzes viele Messungen in einem kleineren Konzentrationsbereich durchführen sollen, erscheint uns wenig sinnvoll, zumal in der betreffenden Arbeit von BRINTZINGER und ECKARDT[1]) kein Hinweis zu finden ist, daß die gefundene Gesetzmäßigkeit etwa nur für einen kleinen Konzentrationsbereich gültig sei.

BRINTZINGER behauptet an dieser Stelle, die von uns benutzten Fremdelektrolytkonzentrationen von $^1/_{10}$ norm. und $^1/_{100}$ norm. kämen für die Dialysenmethode praktisch gar nicht in Frage; es seien dies auf Grund seiner eigenen Erfahrungen zu niedrige Konzentrationen an Fremdelektrolyt. Diese Behauptung trifft allerdings zu, sofern man Cellophanmembranen als Dialysiermembranen verwendet. Das ist aber ein Fehler der Cellophanfolien und nicht eine Schuld der Dialysenmethode. Wie wir nämlich in unserer 2. Mitteilung[2]) gezeigt haben, erhält man die gleichen Werte für den Dialysekoeffizienten ($\lambda \cdot z$) in $^1/_{100}$ norm. und $^1/_{10}$ norm. Fremdelektrolytlösungen[3]) wie in den höher konzentrierten Fremdelektrolytlösungen (1 norm. bis 5 norm.), die nach BRINTZINGER für die Dialysenmethode allein praktisch brauchbar sein sollen. Auch in dieser Beziehung sind also die Cella-Filter den Cellophanmembranen weit überlegen.

7. Zur Frage unserer Beweisführung und der Exaktheit der Diffusionsmethode.

Bei unserer Untersuchung der Grundlagen der Dialysenmethode sind wir so vorgegangen, daß wir die Dialysemessungen — sei es mit Cellophan oder mit Cella-Filtern — mit Diffusionsversuchen verglichen haben, die unter genau denselben Bedingungen durchgeführt sind. Zu dieser Art der Prüfung der Dialysenmethode hatte uns der Gedanke veranlaßt, daß die beiden Methoden die gleichen Ergebnisse liefern müßten, da sie auf den prinzipiell gleichen Vorgängen beruhen. Wenn die beiden Methoden keine übereinstimmenden Resultate ergaben, so haben wir uns gefragt, ob die Unterschiede durch die Membran bedingt sein konnten und ob sie sich nicht durch Verwendung anderer Membranen beseitigen ließen. In der Tat haben

[1]) H. BRINTZINGER und W. ECKARDT, loc. cit. [2]) G. JANDER und H. SPANDAU, Z. physik. Chem. (A) **187** (1940) 18 (Tabelle 2). [3]) Selbstverständlich muß auch bei diesen geringen Konzentrationen der zehnfache Fremdelektrolytüberschuß, der zur Aufhebung der elektrostatischen Verkettung von Anion und Kation erforderlich ist, vorhanden sein.

wir dann in den Cella-Filtern Membranen gefunden, deren Dialysekoeffizienten ein völlig analoges Verhalten zeigten wie die Diffusionskoeffizienten. Unser Urteil über die Brauchbarkeit der Cella-Filter und die Unbrauchbarkeit der Cellophanmembranen stützt sich also auf unsere Diffusionsmessungen. Nun behauptet BRINTZINGER an mehreren Stellen seiner Erwiderung, daß die Diffusionsmethode für exakte Messungen wohl nicht geeignet sei, und daß wir unseren Angriff gegen die Dialysenmethode in der von BRINTZINGER benutzten Versuchsdurchführung auf Resultaten basierten, die mit einer „offensichtlich mangelhaften Methode" erhalten seien. Auf Grund der unterschiedlichen Ergebnisse der beiden Methoden lasse sich kein Vorwurf gegen die Dialysenmethode erheben, sondern nur gegen die Genauigkeit der Diffusionsmethode.

Demgegenüber müssen wir nachdrücklichst darauf hinweisen, daß die Diffusionsmethode nicht nur von G. JANDER und Mitarbeitern, sondern von vielen Forschern, wie ARRHENIUS[1]), SCHEFFER[2]), HÜFNER[3]), EULER[4]), KAWALKI[5]), THOVERT[6]), ÖHOLM[7]), HERZOG[8]), TISELIUS[9]) u. a., zur Teilchengewichtsbestimmung benutzt worden ist, und daß ihre Brauchbarkeit zur Bestimmung von Molekulargewichten durch zahlreiche Experimentaluntersuchungen geprüft und sichergestellt wurde.

Im übrigen sind wir bereits im Besitz weiteren noch unveröffentlichten Versuchsmaterials, das unsere in den ersten beiden Mitteilungen aufgestellten Behauptungen stützt, ohne daß wir dabei auf die Diffusionsmethode Bezug nehmen müssen. Es handelt sich dabei um die Messung der Dialysekoeffizienten einiger wasserlöslicher organischer Nichtelektrolyte, Alkohole, Zucker und Glucoside. Da das Molekulargewicht dieser Substanzen in sehr verdünnten wässerigen Lösungen bekannt ist, können wir diese Dialysemessungen zu einer Prüfung der Frage benutzen, ob das Produkt aus dem Dialysekoeffizienten und der Wurzel aus ihrem Molekulargewicht eine Konstante ist. Dieses Gesetz: $\lambda \cdot \sqrt{M} = \text{const}$ muß ja erfüllt sein, wenn man aus den ge-

[1]) S. ARRHENIUS, Z. physik. Chem. **10** (1892) 51. [2]) J. D. R. SCHEFFER, Z. physik. Chem. **2** (1888) 390. [3]) G. HÜFNER, Wied. Ann. **60** (1897) 134. [4]) H. EULER, Wied. Ann. **63** (1897) 273. [5]) W. KAWALKI, Wied. Ann. **59** (1896) 637. [6]) J. THOVERT, C. R. Acad. Sci. Paris **133** (1901) 1197; **134** (1902) 594; **135** (1902) 579. Ann. Physik [9] **2** (1914) 369. [7]) L. W. ÖHOLM, Z. physik. Chem. **50** (1904) 309; **70** (1910) 378. [8]) R. O. HERZOG, Biochem. Z. **11** (1908) 172. [9]) A. TISELIUS, Kolloid-Z. **66** (1934) 11.

messenen Dialysekoeffizienten Teilchengewichte berechnen will. Über diese Versuche werden demnächst H. SPANDAU und W. GROSS ausführlich berichten. An dieser Stelle seien daher nur einige wenige Zahlen angeführt, und zwar die Dialysekoeffizienten dreier verschiedener Zucker, eines Mono-, eines Di- und eines Trisaccharids, die sowohl mit Hilfe einer Membran aus Cellophan 300 als auch mit einem Cella-Filter bestimmt wurden. Wie die Tabelle 6 zeigt, ist das Produkt $K = \lambda \cdot \sqrt{M}$ für das Cella-Filter praktisch konstant, während sich die K-Werte für Cellophan 300 bis zu 34% unterscheiden

Tabelle 6. Dialysekoeffizienten von $^1/_{100}$ mol. Lösungen einiger Zucker in Wasser.

Dialysierter Stoff	Molekulargewicht M	$\sqrt{M}$	Cellophan 300		Cella-Filter	
			λ	$K = \lambda \cdot \sqrt{M}$	λ	$K = \lambda \cdot \sqrt{M}$
Galaktose	180·1	13·42	0·200	2·68	0·477	6·40
Rohrzucker	342·18	18·50	0·119	2·20	0·352	6·52
Raffinose	504·26	22·46	0·0785	1·76	0·291	6·54

Cellophan 300 liefert also Dialysekoeffizienten, die mit steigendem Molekulargewicht der untersuchten Substanz viel zu stark absinken. Wenn man z. B. versucht, das Molekulargewicht der Raffinose unter Bezugnahme auf die Galaktose nach der Formel $\lambda_1 \cdot \sqrt{M_1} = \lambda_2 \cdot \sqrt{M_2}$ zu berechnen, so findet man bei Verwendung der mit Cellophan gemessenen Dialysekoeffizienten das Molekulargewicht 1170 statt 504. Wenn man dagegen die mit Cella-Filtern erhaltenen Dialysekoeffizienten zu derselben Rechnung benutzt, so ergibt sich das Gewicht 485, das sich von dem theoretischen Wert nur um knapp 4% unterscheidet. Auch aus diesen Messungen an organischen Nichtelektrolyten müssen wir also den Schluß ziehen, daß die Cellophanmembranen Dialysekoeffizienten liefern, die nicht vergleichbar sind und deren Auswertung nach der obigen Formel daher nicht statthaft ist, während man bei Cella-Filtern λ-Werte findet, die $1/\sqrt{M}$ streng proportional sind.

Zu dem gleichen Ergebnis, daß das Gesetz $\lambda \cdot \sqrt{M} = \text{const}$ bei Verwendung von Dialysiermembranen aus Cellophan nicht gültig ist und daher zur Berechnung von Molekulargewichten organischer Substanzen nicht benutzt werden darf, kommt auch F. KLAGES in einer soeben erschienenen Arbeit[1]). KLAGES stellt hier fest, daß „das

[1]) F. KLAGES, Kolloid-Z. **93** (1940) 21.

von BRINTZINGER beobachtete Gesetz der umgekehrten Proportionalität von Dialysekoeffizient und der Wurzel des Molekulargewichtes allenfalls bis zur Glucose gültig ist, daß aber schon bei den Di- und Trisacchariden und in noch stärkerem Maße bei deren Methylderivaten die Dialysengeschwindigkeit hinter den berechneten Werten zurückbleibt".

C. Zusammenfassung.

1. Die Einwendungen, die wir gegen die Dialysenmethode in der von BRINTZINGER benutzten Versuchsdurchführung erhoben haben, sind in der Entgegnung von BRINTZINGER nicht widerlegt. Wir erhalten daher nach wie vor unsere Behauptung aufrecht, daß die von BRINTZINGER verwendeten Dialysiermembranen aus Cellophan 300 und Kuprophan 15 ungeeignet sind, da ihr mittlerer Porenradius viel zu klein ist und somit große Moleküle nicht ungehemmt durch die Poren wandern können. Als Bestätigung für unsere Auffassung können auch die Ergebnisse der Diffusions- und Dialysemessungen verschiedenbasischer Chromsalzlösungen von C. RIESS und K. BARTH, der Dialyseversuche an Vanadinsäuren von K. F. JAHR sowie einiger neuer Messungen der Dialysekoeffizienten organischer Nichtelektrolyte, die unabhängig voneinander einerseits von F. KLAGES und andererseits von H. SPANDAU und W. GROSS durchgeführt wurden, dienen.

Für Dialysemessungen zum Zwecke der Molekulargewichtsbestimmung können nur solche Membranen mit Erfolg verwendet werden, deren Kapillarquerschnitt im Vergleich zum Volumen der dialysierenden Teilchen sehr groß ist. Wir empfehlen als Dialysiermembranen Cella-Filter mit einem mittleren Porenradius von 500 Å, durch die alle Teilchen mit einem Gewicht kleiner als 5000 ungehindert dialysieren. Das zur Berechnung der Teilchengewichte dienende Gesetz $\lambda \cdot \sqrt{M} = \text{const}$ ist nur erfüllt, wenn die Dialysekoeffizienten durch Cella-Filter gemessen wurden, nicht aber, wenn man Cellophanmembranen verwendet.

Die Cella-Filter haben gegenüber den Cellophanmembranen einen weiteren Vorteil: Die Zähigkeit der Lösung hat auf den Wert des mit Cella-Filtern bestimmten Dialysekoeffizienten den gleichen Einfluß wie auf den Diffusionskoeffizienten. Für ein und denselben dialysierenden Stoff ist nämlich das Produkt aus dem Dialysekoeffizienten und der Zähigkeit der Lösung eine Konstante: $\lambda \cdot z = \text{const}$. Diese gesetzmäßige Beziehung gilt dagegen nicht, wenn die Dialysekoeffizienten durch Cellophanmembranen gemessen sind.

Die Dialyse durch Cella-Filter entspricht also in jeder Beziehung dem Vorgang der freien Diffusion, während bei der Dialyse durch die engporigen Cellophanmembranen der Diffusionsvorgang innerhalb der Poren von anderen außerordentlich störenden Vorgängen überlagert wird.

2. Wir können BRINTZINGER keineswegs zustimmen, wenn er schreibt, daß die Dialysiermembranen aus Cellophan und Kuprophan sich vorzüglich bewährt hätten. Alle Dialysemessungen, die mit Hilfe dieser Membranen von uns wie auch von K. F. JAHR, F. KLAGES und C. RIESS und K. BARTH durchgeführt sind, liefern falsche Molekular- bzw. Ionengewichte.

3. Chromat als Bezugsion zu verwenden — wie dies BRINTZINGER in mehreren Arbeiten getan hat — ist sehr unzweckmäßig, da man über das wahre Teilchengewicht des Chromats in Lösung nicht genau Bescheid weiß. Auf jeden Fall is das $(CrO_4)^{2-}$-Ion stark hydratisiert und das Formelgewicht 116 für die Diffusions- und Dialysiergeschwindigkeit nicht maßgebend. Die Teilchengewichte vieler Stoffe werden falsch berechnet, wenn man sich auf das Chromation bezieht und dabei das Gewicht $CrO_4 = 116$ zugrunde legt. Das gleiche gilt auch für das von BRINTZINGER als Bezugsion häufiger benutzte Thiosulfation. Völlig unverständlich ist das Vorgehen von BRINTZINGER, in einigen Arbeiten, in denen Thiosulfat als Bezugsion verwendet wird, das Gewicht $S_2O_3^{2-} = 112$, in anderen Arbeiten dagegen das Gewicht $S_2O_3^{2-} \cdot 21H_2O = 490$ zugrunde zu legen.

4. Der von BRINTZINGER vertretenen Auffassung, die unterschiedlichen Ergebnisse der Diffusions- und Dialysemessungen durch Cellophanmembranen seien darauf zurückzuführen, daß die Diffusionsmethode eine „offensichtlich mangelhafte Methode" und für exakte Messungen nicht brauchbar sei, müssen wir entschieden entgegentreten. Diese Behauptung von BRINTZINGER ist schon aus dem Grunde nicht stichhaltig, weil die Diffusionsergebnisse mit denen der Dialysen völlig übereinstimmen, wenn man nur geeignete Membranen (Cella-Filter) als Dialysiermembranen verwendet. Zum anderen ist die Diffusionsmethode durch zahlreiche grundlegende Untersuchungen der verschiedensten Forscher eingehendst geprüft und als exakte Methode zur Molekulargewichtsbestimmung sichergestellt worden.

Greifswald, Chemisches Institut der Universität.

Mischungsentropie und Verdünnungswärme verdünnter Lösungen von Triacetylcellulose in Dioxan.

Von

Friedrich Kunze.

(Eingegangen am 20. 1. 41.)

Es wird die Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes verdünnter Lösungen von Triacetylcellulose in Dioxan untersucht. Aus den erhaltenen Zahlen werden die Mischungsentropie und die differentielle Verdünnungswärme berechnet. Erstere ist bei ganz großer Verdünnung gleich der, einer nach HILDEBRAND regelmäßigen Lösung, bei zunehmender Konzentration steigt sie jedoch stärker an als diese. Es wird der Versuch einer Erklärung dieser Erscheinung gemacht. Die Verdünnungswärme ist bei kleineren Konzentrationen als 6·22 g/l positiv, bei größeren Konzentrationen negativ. Dieses und die Tatsache, daß der osmotische Druck mit der Temperatur abnormal stark ansteigt, geben Anlaß zu der Vermutung, daß eine von Konzentration und Temperatur abhängige Assoziation der Triacetylcellulosemolekeln vorliegt.

O. ALBERT und O. KRATKY beschrieben kürzlich[1]) ein neues Osmometer mit Innenrührung, mit dessen Hilfe der osmotische Druck hochmolekularer Substanzen in wesentlich kürzerer Zeit bestimmt werden kann, als dieses bisher mit ähnlichen Instrumenten möglich war.

Infolge äußerer Umstände konnten die Arbeiten mit den beschriebenen Instrumenten nicht fortgesetzt werden. Die beiden Herren haben mir für nachstehende Arbeit in liebenswürdiger Weise zwei Osmometer sowie eine Reihe von Substanzen zur Verfügung gestellt. Ich bin ihnen dafür zu großem Dank verpflichtet.

Lösungen hochmolekularer Stoffe zeigen bekanntlich bezüglich ihres osmotischen Druckes ein abnormales Verhalten, und zwar besitzt dieser schon bei ganz geringen Konzentrationen einen wesentlich höheren Wert, als ihm nach dem sogenannten VAN 'T HOFFschen Gesetz zukommt. Über die Ursachen dieser Abweichung sind von verschiedenen Autoren eine Reihe von Vermutungen aufgestellt worden, auf die aber hier nicht näher eingegangen werden soll.

Im Wesentlichen werden zwei Ursachen angeführt. Erstens das Wirken von zwischenmolekularen Kräften und zweitens das Vorherrschen bestimmter, durch besondere Wahrscheinlichkeit bevorzugter Molekülanordnungen, thermodynamisch gesprochen entweder

[1]) O. ALBERT und O. KRATKY, Öst. Chem.-Ztg. **43** (1940) 79.

Energie- oder Entropieefekte. Erstere Auffassung vertritt z. B. in einer Reihe schöner Arbeiten G. V. SCHULZ[1]), letztere Auffassung wird hauptsächlich von K. H. MEYER und Mitarbeitern vertreten.

Wendet man die GIBBS-HELMHOLTZsche Gleichung

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \tag{1}$$

(F = freie Energie, H = Wärmeinhalt bei konstantem Druck (Enthalpie), S = Entropie) auf die Verdünnung einer Lösung an, so erhält man

$$p\bar{v}_1 = T\Delta\bar{s}_1 - \Delta\bar{w}_1, \tag{2}$$

denn ΔF ist gleich der negativen Verdünnungsarbeit $-p\bar{v}_1$, wobei unter p der osmotische Druck und unter $\bar{v}_1$ das partielle molare Volumen des Lösungsmittels zu verstehen ist. $\Delta\bar{s}_1$ bedeutet die beim Übergang Lösungsmittel—Lösung auftretende Entropieänderung des Lösungsmittels und $-\Delta w_1$ ist die differentielle Verdünnungswärme, ist also positiv, wenn beim Verdünnen Wärme nach außen abgegeben wird. Allgemein bedeutet die Überstreichung, daß es sich um partielle molare Größen handelt. Ferner beziehen sich Größen mit dem Index 1 auf das Lösungsmittel, solche mit dem Index 2 auf das Gelöste. Da es sich im folgenden immer um sehr verdünnte Lösungen handelt, kann für $\bar{v}_1$ ohne wesentlichen Fehler v_1 das Molvolumen des Lösungsmittels gesetzt werden.

Kennt man in Gleichung (2) zwei der darin enthaltenen Größen, so kann die dritte berechnet werden. Die Verdünnungsarbeit ist leicht aus dem osmotischen Druck erhältlich. Aus ihrer Temperaturabhängigkeit kann man $\Delta\bar{s}_1$ entweder direkt nach

$$\frac{(p'v_1' - p''v_1'')}{T' - T''} = \Delta\bar{s}_1 \tag{3}$$

berechnen oder erst nach

$$\frac{(p'v_1'/T' - p''v_1''/T'')}{1/T' - 1/T''} = \Delta\bar{w}_1 \tag{4}$$

die Verdünnungswärme $\Delta\bar{w}_1$ und daraus nach

$$\frac{pv_1 + \Delta\bar{w}_1}{T} = \Delta\bar{s}_1 \tag{5}$$

die Mischungsentropie $\Delta\bar{s}_1$.

Diese letztere ist nach J. J. VAN LAAR[2]) gleich

$$\Delta\bar{s}_1 = -R\ln(1-N_2) + R\varphi(\Delta(v_1 - b_1)) + \Delta c_{v,1} T\ln T + \Delta(\bar{s}_1)_0. \tag{6}$$

Darin bedeutet N_2 den Molenbruch des Gelösten, $\varphi(\Delta(v_1 - b_1))$ ist eine

[1]) G. V. SCHULZ Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 1; (B) **40** (1938) 319; (A) **184** (1939) 1. [2]) J. J. VAN LAAR und R. LORENZ, Z. anorg. allg. Chem. **145** (1925) 293.

Funktion des Klammerausdruckes, b_1 das Kovolumen und $(\bar{s}_1)_0$ eine auf einen bestimmten Normalzustand bezogene Entropiekonstante.

Wenn in obiger Gleichung (6) auf der rechten Seite sämtliche Glieder mit Ausnahme des ersten gleich Null sind, dann handelt es sich um eine sogenannte regelmäßige[1]) Lösung. Ist außerdem noch $\Delta\bar{w}_1$ gleich Null, dann geht Gleichung (2) nach Berücksichtigung von Gleichung (6) über in

$$p = RT/v_1 \ln (1 - N_2). \tag{7}$$

Entwickelt man den Logarithmus in eine Reihe und bricht nach dem ersten Gliede ab (was ohne merklichen Fehler geschehen kann, da N_2 sehr klein ist) so erhält man

$$p = RT/v_1 \cdot N_2 \approx RT/M_2 \cdot c, \tag{8}$$

das sogenannte VAN 'T HOFFsche Gesetz für den osmotischen Druck, worin M_2 das Molekulargewicht des gelösten Stoffes bedeutet.

Gleichung (7) gilt praktisch nur für unendlich verdünnte Lösungen. Will man daher das Molekulargewicht M_2 ermitteln, so muß man die gefundenen p-Werte auf unendliche Verdünnung extrapolieren. Man schreibt daher Gleichung (8) allgemein in der Form

$$\lim_{c \to 0} p/c = RT/M_2. \tag{9}$$

Es ist nach dem oben gesagten möglich, aus der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes zu entscheiden, welche der beiden Ursachen Energie- oder Entropiewirkung für die Höhe des osmotischen Druckes hochmolekularer Lösungen verantwortlich zu machen ist. Eine dementsprechende Untersuchung ist von G. V. SCHULZ über Nitrocellulose in Aceton und Polystyrol in Toluol gemacht worden[2]). Danach verhalten sich beide Lösungen im Sinne HILDEBRANDS als regelmäßig, die Mischungsentropie ist also gegeben durch RN_2.

Die Erhöhung des reduzierten osmotischen Druckes p/c mit steigender Konzentration wäre demnach auf zwischenmolekulare Kraftwirkungen zurückzuführen. Dagegen finden aber CH. G. BOISSONAS und K. H. MEYER[3]) bei Nitrocellulose eine Mischungsentropie, die erheblich größer ist, als die einer regelmäßigen Lösung. Von K. H. MEYER wird auch eine Reihe anderer Systeme beschrieben, in denen die auftretende Mischungsentropie ausnahmslos weitaus größer ist als RN_2.

[1]) J. H. HILDEBRAND, J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 66. [2]) Loc. cit.
[3]) CH. G. BOISSONAS und K. H. MEYER, Helv. chim. Acta **20** (1937) 783.

In Anbetracht dieser Tatsachen schien es nicht uninteressant, das vorliegende experimentelle Tatsachenmaterial durch Untersuchung eines neuen Systemes zu vermehren.

Zu diesem Zwecke wurden Lösungen von Triacetylcellulose hinsichtlich ihres osmotischen Druckes und dessen Temperaturabhängigkeit untersucht. Dabei wurde experimentell möglichst in gleicher Weise verfahren, wie dies SCHULZ in seinen Arbeiten angibt. Verwendet wurden Osmometer mit Innenrührung, wie sie ALBERT und KRATKY[1]) beschreiben. Es sei jedoch bemerkt, daß diese Instrumente bei der vorliegenden Arbeit keine besondere Abkürzung der Arbeitszeit brachten, da es sich hier um Erzielung möglichst genauer Gleichgewichtswerte handelte, die aber nur bei einer längeren zeitlichen Konstanz der eingestellten Steighöhen gewährleistet schien.

Die verwendete Triacetylcellulose war im hiesigen Laboratorium nach dem Verfahren von STAUDINGER und DAUMILLER[2]) fraktioniert worden. Gearbeitet wurde in einem Konzentrationsgebiet zwischen 2·36 und 18·85 g pro Liter. Zu noch höheren Konzentrationen konnte wegen der damit verbundenen Viscositätserhöhung nicht gegangen werden. Andererseits konnte die Verdünnung wegen der Kleinheit der zu messenden Temperaturabhängigkeit nicht weiter als bis zu einer Konzentration von 2·36 g/l vorgetrieben werden. Sämtliche Konzentrationen wurden durch Verdünnen einer Stammlösung hergestellt. Das geschah deshalb, um einen Fehler, der aus einer eventuellen Inhomogenität der Triacetylcellulose bezüglich ihres Molekulargewichtes hätte entstehen können, zu vermeiden. Als Membran wurden die von der Membranfilter-Gesellschaft m. b. H. in Göttingen hergestellten Ultra-Cellafilter verwendet. Die Osmometer befanden sich in einem mit verstellbarem Kontaktthermometer und Schaltschütz ausgerüstetem Wasserthermostaten, der innerhalb eines Temperaturbereiches von 0·01° C konstant war. Diese Temperaturkonstanz des Thermostaten ist wichtig, da schon Schwankungen von 0·02° C durch die damit verbundene thermische Ausdehnung des Lösungsmittels einen merklichen Fehler hervorrufen können.

Es wurde abwechselnd bei 20·00° C und 40·00° C gearbeitet. Dabei zeigte sich bei Vorversuchen, daß die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Werte eine bessere war, wenn das betreffende Osmometer zur Temperaturänderung nicht in einen anderen Thermostaten

[1]) O. ALBERT und O. KRATKY, Öst. Chem.-Ztg. **43** (1940) 79.

[2]) H. STAUDINGER und G. DAUMILLER, Liebigs Ann. Chem. **529** (1937) 235.

gegeben wurde, sondern die Temperatur nur durch Verstellen des Kontaktthermometers verändert wurde. Die genaue Temperatur wurde stets mit Hilfe von geeichten Beckmann-Thermometern kontrolliert. Zur Erreichung möglichst genauer Gleichgewichtseinstellungen wurden die Lösungen bei einer bestimmten Temperatur stets mindestens 8 Tage im Osmometer stehen gelassen. Ebenso wurde Wert darauf gelegt, daß sich das Gleichgewicht von beiden Seiten her einstellte. Deshalb wurde bei jeder Lösung die Temperatur mindestens zweimal variiert und stets die Gleichgewichtseinstellung abgewartet. Stimmte der so abgelesene Wert mit der vorigen Ablesung nicht innerhalb der Fehlergrenzen überein, so wurde dieser Versuch verworfen. Die Genauigkeit betrug etwa 0·5% bei der größten Konzentration und etwa 1% bei der kleinsten.

Tabelle 1.

c in g/l	$p_{20} \cdot 10^4$ Atm.	$p_{40} \cdot 10^4$ Atm.	$p_{20}/c \cdot 10^4$ Atm.
2·36	11·5	12·1	4·88
4·72	22·9	24·0	4·86
6·22	29·1	31·4	4·68
9·43	48·2	54·7	5·11
13·88	84·5	93·9	6·08
18·85	122·4	132·3	6·50

In Tabelle 1 sind die auf diese Weise erhaltenen Gleichgewichtsdrucke bei 20° C und 40° C umgerechnet in Atmosphären zusammengestellt. Ferner ist für 20° C der reduzierte osmotische Druck p/c angegeben. Nach Auftragen dieser Werte nach c und Extrapolation auf unendliche Verdünnung erhält man ein Molekulargewicht der verwendeten Triacetylcellulose von etwa 60000. Das tatsächliche Molekulargewicht ist aber wahrscheinlich höher. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, ist bei kleinen Konzentrationen, nämlich 6·22 bis 2·36 g/l ein schwaches Ansteigen des reduzierten osmotischen Druckes p/c zu bemerken. Wie aus einer früher angestellten Versuchsreihe hervorgeht, die bis zu extrem kleinen Konzentrationen fortgesetzt wurde, durchläuft p/c bei einer Konzentration von etwa 2 g/l ein Maximum, um dann wieder abzufallen. Das in dieser Versuchsreihe bestimmte Molekulargewicht betrug 76000. Dieser Wert wurde bei den unten angestellten Berechnungen verwendet.

Die in Tabelle 1 angegebenen Werte sind nicht ohne weiteres für die Berechnung der Mischungsentropie und der Verdünnungswärme zu verwenden. Wie schon SCHULZ zeigte[1]), muß nämlich die

[1]) Loc. cit.

Tatsache berücksichtigt werden, daß bei einer Erwärmung des Osmometers um $T°$ eine äquivalente Menge Lösungsmittel durch die Membran austritt. Die Veränderung der Steighöhe wird also nur durch die Veränderung des osmotischen Druckes bewirkt und nicht etwa auch durch die Ausdehnung des Lösungsmittels. Durch den erwähnten Austritt von Lösungsmittel wird die Konzentration im Inneren des Osmometers erhöht. Dadurch wird aber eine Erhöhung des osmotischen Druckes bewirkt, die prinzipiell berücksichtigt werden muß. Die so erhaltene Korrektur fällt allerdings bei dem hier besprochenen Fall kaum ins Gewicht. Für den korrigierten Druck gilt nach dem oben gesagten

$$p_{\text{korr.}} = p - dp/dN \cdot \Delta N.$$

Ferner ist

$$\Delta N/N = \Delta V/V = \alpha \Delta T \text{ und } \Delta N = N \alpha \Delta T,$$

wobei α die Differenz der kubischen Ausdehnungskoeffizienten von Dioxan und Messing bedeutet. Berücksichtigt man ferner, daß bei kleinen Konzentrationen der Molenbruch der Konzentration proportional ist, so kann man schreiben

$$\Delta N/N = dc/c$$

und erhält

$$p_{\text{korr.}} = p(1 - \alpha \Delta T \cdot dp/p/dc/c).$$

Bei der Berechnung von α konnte an Stelle des Ausdehnungskoeffizienten der Lösungen derjenige von reinem Dioxan gesetzt werden, da es sich ja um sehr verdünnte Lösungen handelt.

Um die Berechnung übersichtlicher zu gestalten, sei hier noch eine zweite Korrektur für die Temperaturabhängigkeit des Molvolumens eingeführt. Bei einer Temperaturerhöhung um $T°$ ändert sich die Verdünnungsarbeit

$$\begin{aligned} -\Delta F &= v_1 p''(1 + \beta \Delta T)(1 - \alpha \Delta T \cdot dp/p/dc/c) - v_1 p' \\ &= v_1 p'' \cdot k - v_1 p'. \end{aligned}$$

Im Folgenden sind die für jede Konzentration sich ergebenden Korrekturwerte k zusammengestellt. Die Konzentrationsabhängigkeit dp/dc wurde für jedes c nach Auftragen von p gegen c aus der so erhaltenen Kurve abgelesen.

c	2·36	4·72	6·22	9·43	13·88	18·85
k	1·00	1·00	0·997	0·995	0·993	0·998

Wie man sieht, fallen die Korrekturen kaum ins Gewicht, was aber hier reiner Zufall ist. Prinzipiell müssen sie stets ermittelt werden, wenn man mit Osmometern mit konstantem Volumen arbeitet.

Mittels der so erhaltenen korrigierten osmotischen Drucke wurde nach Gleichung (4) die differentielle Verdünnungswärme $-\Delta\bar{w}_1$ und daraus nach Gleichung (5) die auftretende Mischungsentropie $\Delta\bar{s}_1$ berechnet. In der letzten Spalte von Tabelle 2 ist die sogenannte ideale Mischungsentropie RN_2 angegeben, die sich für den Fall ergeben würde, daß in Gleichung (6) auf der rechten Seite sämtliche Glieder bis auf das erste gleich Null würden, also für den Fall einer regelmäßigen Lösung nach HILDEBRAND.

Tabelle 2.

c	$p_{20}v_1$ $\cdot 10^3$ cal	$p_{40}v_1k$ $\cdot 10^3$ cal	$-\Delta\bar{w}_1$ $\cdot 10^3$ cal	$\Delta\bar{s}_1 \cdot 10^5 \frac{\text{cal}}{\text{Grad}}$	$RN_2 - 10^5 \frac{\text{cal}}{\text{Grad}}$
2·36	2·37	2·47	+ 0·9	0·50	0·5
4·72	4·72	4·94	+ 1·2	1·2	1·1
6·22	5·98	6·44	− 0·8	2·3	1·4
9·43	9·92	11·25	− 9·8	6·7	2·1
13·88	17·41	19·34	−13·9	10·6	3·1
18·85	25·20	28·66	−25·2	17·2	4·2

Betrachtet man die in der Tabelle 2 angegeben Werte, so bemerkt man, daß die gefundene Mischungsentropie bei den beiden kleinsten Konzentrationen praktisch mit der sogenannten idealen Mischungsentropie übereinstimmt. Gleichzeitig tritt eine positive Verdünnungswärme auf. Bei diesen Konzentrationen sind die Abweichungen des osmotischen Druckes vom VAN 'T HOFFschen Gesetz nur durch Kraftwirkungen zwischen den Molekülen erklärbar, die Lösung ist also eine sogenannte regelmäßige. Geht man zu höheren Konzentrationen über, so wird die Verdünnungswärme auf einmal negativ und die Mischungsentropie wächst bedeutend schneller an als RN_2. Dies ist bemerkenswerterweise gerade von jener Konzentration an der Fall, bei der, wie aus Tabelle 1 ersichtlich, der reduzierte osmotische Druck p/c ein Minimum durchläuft.

Die Tatsache, daß die gefundene Mischungsentropie größer ist als die einer regelmäßigen Lösung, kann durch ähnliche Vorstellungen, wie sie K. H. MEYER[1]) entwickelte, gedeutet werden.

Die Entropie einer Mischung ist nach BOLTZMANN gegeben durch den mit der BOLTZMANNschen Konstante k multiplizierten Logarithmus der Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten des wahrscheinlichsten Zustandes der Mischung. Betrachtet man die zu mischenden Molekeln

[1]) K. H. MEYER, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 383ff., siehe aber dagegen E. HÜCKEL, Z. Elektrochem. **42** (1936) 753ff.

als vollkommen starre Kugeln, die vollkommen frei vertauschbar sind, so gilt die Ableitung obiger Aussage streng. Die Zahl der Anordnungsmöglichkeiten ändert sich aber, wenn z. B. in einem Lösungsmittel mit niedrigem Molekulargewicht eine langkettige hochmolekulare Verbindung gelöst wird, die eine gewisse innere Beweglichkeit besitzt. Die Zahl der möglichen Anordnungen wird hier um so viele vermehrt, als Lösungsmittelmoleküle mit benachbarten Kettenmolekülteilen Platz tauschen können. Es taucht nun die Frage auf, ob die dadurch zustande kommenden zusätzlichen Anordnungsmöglichkeiten bei einer molekularstatistischen Ableitung der Entropieänderung mitzuzählen sind. Ich möchte diese Frage bejahen.

Bezüglich der Verdünnungswärme ist auffällig, daß dieselbe von einer Konzentration von 6·22 g/l an einen negativen Wert besitzt. Das bedeutet, daß die zwischen den Molekülen des Gelösten wirkenden Kräfte größer sind als die zwischen Lösungsmittel und Gelöstem. Das muß keinen Widerspruch zu der von SCHULZ[1]) ausgesprochenen Vermutung bedeuten, daß sich hochmolekulare Stoffe allgemein nur unter positiver Wärmeentwicklung lösen. Die erste Lösungswärme kann ohne weiteres positiv sein, ist aber erst einmal Hydratation erfolgt, so kann die weitere Verdünnungswärme auch negativ werden. Allerdings müssen dann die zwischen den gelösten Molekülen wirkenden Kräfte eine größere Reichweite besitzen, als diejenigen, die die Solvatation bewirken.

Wenn die negative Verdünnungswärme auf Kraftwirkungen zwischen den gelösten Molekülen der Triacetylcellulose zurückzuführen ist, so muß auch eine Tendenz zur Assoziation vorliegen. Wie aus Arbeiten von BECKMANN, AUWERS, ARRHENIUS sowie K. L. WOLF und Mitarbeitern[2]) hervorgeht, tritt beim Vorliegen von Assoziation stets eine negative Verdünnungswärme auf.

Mit der Frage, ob in Lösungen hochmolekularer Stoffe Assoziation eintritt, hat sich unter anderem auch SCHULZ beschäftigt. Er geht von der Annahme aus, daß bei verdünnten Lösungen der osmotische Druck mit der Temperatur in ähnlicher Weise zunimmt, wie der Druck in einem idealen Gas. Es gilt dann

$$dp/dT = p/T \quad \text{oder} \quad (dp/p):(dT/T) = 1. \tag{10}$$

SCHULZ findet bei Nitrocellulose in Aceton und bei Polystyrol in

[1]) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 322; **180** (1937) 12. [2]) Z. B.: K. L. WOLF, H. PAHLKE und K. WEHAGE, Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 1.

Toluol für $(dp/p):(dT/T)$ Werte, die mit abnehmender Konzentration gegen eins gehen.

Gegen diese Art der Rechnung kann freilich eingewendet werden, daß sie eigentlich nur für unendliche Verdünnung gilt. Es wäre z. B. durchaus denkbar, daß bei endlichen Konzentrationen die zusätzlich auftretenden Energie- und Entropieglieder der Gleichungen (2) und (6) eine Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes bewirken, die keinerlei Rückschlüsse auf das eventuelle Vorhandensein von Molekülassoziation zuließe.

Immerhin soll angenommen werden, daß Gleichung (10)wenigstens in allererster Näherung gilt und ein überproportionales Ansteigen mit der Temperatur auf einen Zerfall von Assoziaten hinweist. Führt man die entsprechende Berechnung für die in Tabelle 1 angegebenen Drucke durch, so erhält man die in Tabelle 2 zusammengestellten Werte.

Tabelle 3.

c	2·36	4·72	6·22	9·43	13·88	18·85
$(dp/p):(dT/T)$	0·77	0·70	1·11	1·92	1·56	1·06

Danach scheint bei den höheren Konzentrationen tatsächlich Assoziation vorzuliegen, denn $(dp/p):(dT/T)$ ist hier beträchtlich größer als eins. Bei den kleinen Konzentrationen, wo die Lösung auch ein regelmäßiges Verhalten zeigt, ist $(dp/p):(dT/T)$ kleiner als eins. Auch ist der Wert für die kleinere Konzentration größer. Der Ausdruck scheint also mit abnehmender Konzentration gegen eins zu gehen.

Zusammenfassend sei gesagt, daß bei ganz verdünnten Lösungen von Triacetylcellulose in Dioxan die Mischungsentropie ungefähr gleich der sogenannten idealen Mischungsentropie RN_2 und die Verdünnungswärme schwach positiv ist. Bei Erhöhung der Konzentration wächst die gefundene Entropieänderung stärker als RN_2. In diesem Gebiet ist auch die aus der Temperaturabhängigkeit der Verdünnungsarbeit errechnete Verdünnungswärme negativ. Die Ursache dieser Erscheinung dürfte im Vorhandensein von Molekülassoziaten zu suchen sein.

Ich möchte Herrn Prof. Dr. L. Ebert für sein Interesse an obiger Arbeit auch an dieser Stelle herzlichen Dank sagen.

Wien, I. Chemisches Laboratorium der Universität.

Über die Hydrolyse der Dichloressigsäure.

Von

Friedrich Kunze.

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 20. 1. 41.)

Die Hydrolysengeschwindigkeit der Dichloressigsäure wird bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Dabei zeigt sich, daß bei der Hydrolyse praktisch nur der dissoziierte Anteil der Säure, d. h. nur das Anion, reagiert. Dies wird durch Veränderung des Dissoziationsgrades durch verschiedene Zusätze bewiesen. Eine Gleichung wird abgeleitet, die die vorliegenden Verhältnisse in quantitativer Weise beschreibt. Aus der Temperaturabhängigkeit werden die Aktivierungswärme und die Aktionskonstante berechnet. Es zeigt sich, daß die größere Beständigkeit des Dichloracetation gegenüber dem Monochloracetation auf eine höhere Aktivierungswärme zurückzuführen ist.

Dichloressigsäure reagiert in wässeriger Lösung mit dem Lösungsmittel bekanntlich unter Bildung von Glyoxylsäure und Salzsäure. Exakte Messungen über die Geschwindigkeit dieser Reaktion liegen bis jetzt nicht vor. Bekannt ist lediglich, daß die Dichloressigsäure in wässeriger Lösung beständiger als die Mono- und die Trichloressigsäure ist[1]). Da diese Eigenschaft der Dichlorverbindung, beständiger als die Mono- und Trichlorverbindung zu sein, nicht auf die chlorierten Essigsäuren beschränkt ist, sondern z. B. auch bei den entsprechenden Methanen und Toluolen beobachtet worden ist[2]), scheint es von Interesse festzustellen, ob die erwähnte Eigenschaft auf eine besonders hohe Aktivierungswärme zurückzuführen ist, oder ob die sogenannte Aktionskonstante entsprechend klein ist. Dieses kann leicht aus der Temperaturabhängigkeit ersehen werden. Im folgenden soll über entsprechende Versuche berichtet werden.

I. Untersucht wurden 0·0768 norm. Lösungen von Dichloressigsäure bei Temperaturen von 75°, 100°, 115° und 125° C. Bei der letztgenannten Temperatur wurden auch 0·0375 und 0·1785 norm. Lösungen untersucht.

Dazu wurden je 10 cm³ in Glasröhrchen aus Jenaer Glas eingeschmolzen und bei der betreffenden Temperatur in einen Luftthermostaten gegeben. In entsprechenden Zeitabständen wurde je

[1]) W. H. Drushel und G. S. Simpson, J. Amer. chem. Soc. **39** (1917) 2453.
[2]) P. Petrenko-Kritschenko u. V. Opotzky, Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 2131 ff.

ein Röhrchen herausgenommen, rasch abgekühlt, der Inhalt auf 100 cm^3 aufgefüllt und sodann mit je 25 cm^3 einmal der azidimetrische und zweimal der argentometrische Titer nach VOLHARD bestimmt. Titriert wurde mit 0·0618 norm. Barytlauge und 0·0283 norm. Silbernitratlösung. Der Titrierfehler betrug bei der azidimetrischen Bestimmung etwa $\pm 0{\cdot}02$ cm^3, bei der argentometrischen Bestimmung etwa 0·05 cm^3, so daß bei den meisten Messungen der Fehler kleiner als 0·3% war. Ein größerer Fehler war durch den Umstand bedingt, daß der Thermostat nur auf etwa $\pm 0{\cdot}5°$ C konstant war. Dies machte sich einigermaßen störend bemerkbar.

Für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde stets der argentometrische Titer herangezogen. Dies schon deshalb, weil er immer zweimal bestimmt wurde.

Es sei bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen, daß der argentometrische Titer immer höher als der azidimetrische gefunden wurde, nämlich im Mittel um 0·1 bis $0{\cdot}4 \cdot 10^{-2}$ Mole/l, und zwar unabhängig von Konzentration und Zeit. Die Bildung der *Cl*-Ionen eilt also der der *H*-Ionen voraus.

Das Auftreten dieser Erscheinung ist schon früher bei anderen halogenierten Säuren beobachtet worden[1]). Während ihr aber z. B. J. und J. G. ZAWIDZKI sowie SIMPSON[2]) keine Bedeutung beilegen und sie aus der Ungenauigkeit der argentometrischen Bestimmung überhaupt erklären, sehen G. SENTER[3]) und Mitarbeiter[4]), die dieselbe Beobachtung bei der Hydrolyse von 2 norm. *Na*-bromacetat machten, den Grund darin, daß die Reaktion nicht in einer Stufe verläuft, sondern daß — neben der direkten Hydrolyse — das Salz in einem vorgelagerten Gleichgewicht umgelagert wird:

1. Stufe: $BrCH_2COO^- + BrCH_2COO^- = BrCH_2COOCH_2COO^- + Br^-$.
2. Stufe: $BrCH_2COOCH_2COO^- + HOH = CH_2OHCOO^- + BrCH_2COO^- + H^+$.

Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß die Reaktion durch Zusatz von Natriumacetat und Natronlauge beschleunigt wird. Es bildet sich nämlich auch mit Natriumacetat ein Zwischenprodukt, dessen Hydrolyse durch OH^- beschleunigt wird.

---

[1]) Z. B. HOLMBERG, Ber. dtsch. chem. Ges. **45** (1912) 1713 bei der Hydrolyse von *l*-Brombernsteinsäure. [2]) J. und J. G. ZAWIDZKI, Z. physik. Chem. (A) **137** (1928) 87 bei *l*-*a*-Brompropionsäure und G. S. SIMPSON, J. Amer. chem. Soc. **40** (1918) 674 bei deren Natriumsalz. [3]) G. SENTER, Ber. dtsch. chem. Ges. **45** (1912) 2318ff. [4]) G. SENTER und F. BULLE, J. chem. Soc. London **101** (1912) 2528. G. SENTER und TH. WARD, J. chem. Soc. London **101** (1912) 2534.

Bei der Dichloressigsäure tritt nun, wie später noch gezeigt werden wird, ebenfalls eine Beschleunigung, sowohl durch Natronlauge, als auch durch *Na*-Acetat, auf. Diese ist aber, wie ebenfalls noch gezeigt werden wird, auf andere Weise, und zwar quantitativ deutbar.

Die größere Bildungsgeschwindigkeit der *Br*-Ionen gegenüber der der *H*-Ionen kann aber vielleicht dennoch durch den oben skizzierten Mechanismus gedeutet werden. Diese Reaktion verläuft aber, falls sie überhaupt stattfindet, offenbar wesentlich langsamer als die direkte Reaktion mit Wasser, denn sonst wäre die schon erwähnte Beschleunigung durch Natronlauge und Natriumacetat (näheres siehe unten) kaum nahezu quantitativ deutbar.

Eine andere Erklärung wäre natürlich ein teilweiser Zerfall der Carboxylgruppe unter Bildung von CO_2. Ein solcher könnte aber in Anbetracht der geringen Konzentration wohl schwerlich nachgewiesen werden. Es war jedenfalls keine Gasentwicklung zu bemerken.

II. In Tabelle 1 sind die Meßergebnisse zusammengestellt. Zunächst mußte die Ordnung der Reaktion ermittelt werden. Man erwartet zunächst, daß die Reaktion, so wie andere Hydrolysen halogenierter organischer Substanzen, pseudomonomolekular verläuft, da die Konzentration des Wassers konstant gesetzt werden kann. Für diesen Fall würde die Gleichung $k = 1/t \ln c_0/c$ gelten, wobei t die Zeit, c_0 die Anfangskonzentration und c diejenige zur Zeit t bedeuten. Betrachtet man aber in Tabelle 1 die so errechneten k-Werte, so bemerkt man in allen Fällen ein Absinken mit der Zeit. Der Verlauf der Reaktion wird offenbar nicht durch obige Gleichung beschrieben. Auch die unter der Annahme berechneten Konstanten, daß jeweils zwei Dichloressigsäuremolekeln zusammenstoßen müssen, also für $dc/dt = k \cdot c^2$, ergeben kein befriedigendes Bild. Wohl herrscht jeweils innerhalb einer Versuchsreihe mit bestimmter Anfangskonzentration eine ganz gute Übereinstimmung; ändert man aber unter Beibehaltung der Temperatur die Konzentration, so ergeben sich völlig veränderte Konstanten.

Da also, wie man sieht, weder für monomolekulare noch für bimolekulare Reaktion befriedigende k-Werte errechnet werden konnten, wurde k unter der Annahme berechnet, daß nur der jeweils ionisierte Anteil reagiert, diese Reaktion aber I. Ordnung ist. Dann ist nämlich

$$dc/dt = k \cdot c \cdot a, \qquad (1)$$

wobei a den Dissoziationsgrad bedeutet. a läßt sich aus dem Massenwirkungsgesetz berechnen. Da bei der Reaktion pro Dichloressig-

Tabelle 1. Hydrolyse der Dichloressigsäure bei verschiedenen Temperaturen. Die c-Werte ergeben sich aus der jeweiligen Differenz zwischen c_0 und der Hälfte des Halogentiters. Die k_m sind nach der Gleichung $k_m = 1/t \log c_0/c$, die k_b nach der Gleichung $k_b = 1/t(1/c - 1/c_0)$ berechnet.

Zeit in Stunden	$c \cdot 10^2$ Mole/l	k_m	k_b
	Temperatur 100° C.		
0	7·68		
6	7·33	0·0033	0·102
22	6·77	0·0025	0·080
48	5·87	0·0024	0·084
71	5·47	0·0021	0·074
125	4·28	0·0020	0·083
174	3·88	0·0017	0·074
244	3·06	0·0016	0·080
	Temperatur 114° C.		
0	7·68		
7·1	6·36	0·016	0·38
7·5	6·31	0·011	0·38
22	4·63	0·010	0·39
24	4·68	0·0089	0·35
32	4·00	0·0089	0·38
48	3·32	0·0076	0·36
73	2·36	0·0070	0·40
98	1·92	0·0061	0·40
	Temperatur 123·5° C.		
0	3·75		
4·25	2·67	0·035	2·54
4·87	2·41	0·039	3·05
6·00	2·28	0·036	2·86
16·00	1·24	0·030	3·37
23·13	1·16	0·022	2·35
(45·40	0·55	0·018	3·42)
	Temperatur 123·5° C.		
0	7·51		
1·1	6·99	0·027	0·88
5·3	5·67	0·023	0·81
5·5	5·61	0·023	0·82
9·5	4·68	0·026	0·85
19·3	2·73	0·022	1·21
24·0	2·86	0·018	0·90
24·4	2·41	0·020	1·15
26·0	2·73	0·017	0·90
45·4	1·41	0·019	1·26
47·4	1·59	0·014	1·04
	Temperatur 123·5° C.		
0	17·85		
4·0	14·88	0·020	0·28
8·0	12·93	0·018	0·27
15·75	9·92	0·016	0·28
24·25	8·23	0·014	0·27
43·10	5·96	0·011	0·26

säuremolekel zwei Molekeln Salzsäure entstehen, ist die Gesamtsäurekonzentration gleich $(c\alpha + 2(c_0 - c))$, wobei wiederum c_0 und c die Konzentrationen der Dichloressigsäure zu den Zeiten 0 und t bedeuten.

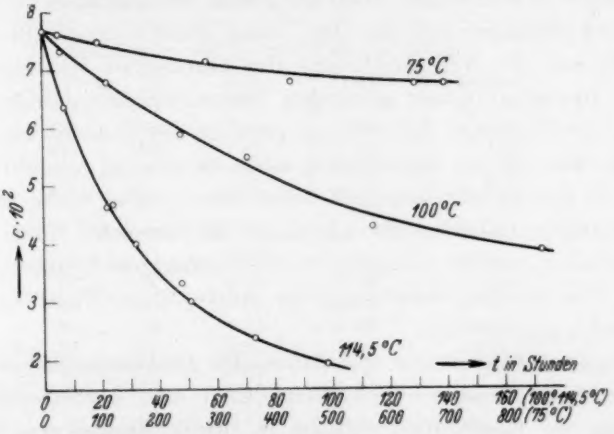


Abb. 1a. Abhängigkeit der $CHCl_2COOH$-Konzentration c von der Zeit.

Für K gilt somit:

$$K = \frac{c\alpha(c\alpha + 2(c_0 - c))}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2 + 2\alpha c_0 - 2\alpha c}{1-\alpha} \quad (2)$$

und

$$\alpha = -\frac{K + 2(c_0 - c)}{2c} \underset{(-)}{+} \sqrt{\frac{(K + 2(c_0 - c))^2}{4c^2} + \frac{K}{c}}. \quad (3)$$

Dieses in (1) eingesetzt, ergibt nach einfacher Umformung

$$dc/dt = 1/2 \cdot k \cdot \left[\sqrt{(A - 2c)^2 + 4Kc} - (A - 2c)\right], \quad (4)$$

wobei $A = K + 2c_0$ ist. Für K wurde der Wert $2{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$ angenommen. Die Gleichung (4) läßt sich nicht mit einfachen Mitteln integrieren. Die Überprüfung bzw. die Berechnung der k-Werte wurde daher so vorgenommen, daß jeweils für kürzere Zeitintervalle

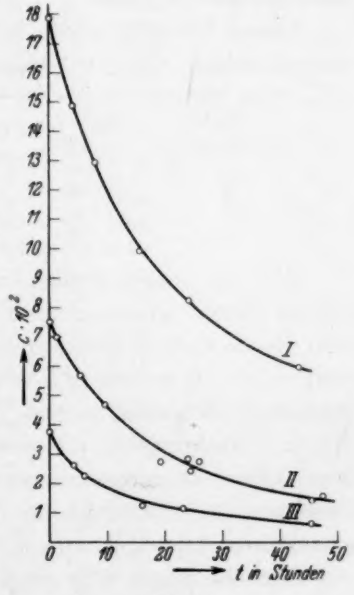


Abb. 1b.
Abhängigkeit der $CHCl_2COOH$-Konzentration c von der Zeit. $T = 123{\cdot}5°$ C.

aus der betreffenden Kurve (Abb. 1a und 1b) die Neigung der Tangente abgelesen wurde, die ja gleich dem dc/dt ist. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Wie ersichtlich, stimmen die so berechneten k-Werte gut überein. Zwar bemerkt man auch hier ein schwaches Absinken mit der Zeit, diese Erscheinung läßt sich aber vielleicht aus der Nichtbeachtung des kinetischen Aktivitätsfaktors der für Ionenreaktionen geltenden BRÖNSTEDschen Gleichung[1]) erklären. Die bisherige Berechnung geschah auf „klassischer" Grundlage. Erstens um die Berechnung nicht zu sehr zu komplizieren, zumal da ja die Dichloressigsäure keine allzu starke Säure ist und die Abweichungen daher nicht allzusehr ins Gewicht fallen dürften. Zweitens aber, weil in einem Konzentrationsgebiet gearbeitet wurde, in dem eine exakte Berechnung der Aktivitätskoeffizienten ohnehin nicht mehr möglich ist.

Wenn tatsächlich nur das Anion der Dichloressigsäure reagiert, muß die Reaktionsgeschwindigkeit durch eine herbeigeführte Verringerung der Dissoziation, also z. B. durch Zusatz von Salzsäure, ebenfalls verringert werden, und zwar in einem der Gleichung (4) entsprechendem Maße.

Dieser Versuch wurde bei 127° C ausgeführt. Die *HCl*-Konzentration betrug $9{\cdot}48 \cdot 10^{-2}$ Mole/l. Nachstehend das Ergebnis:

Zeit in Stunden	$c \cdot 10^2$ ohne *HCl*	k ohne *HCl*	$c \cdot 10^2$ mit *HCl*	k mit *HCl*
0	17·85		17·85	
8	12·17	0·25	12·63	0·29
24·5	7·28	0·26	8·08	0·27

Wie aus obigen Zahlen ersichtlich, wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch Salzsäurezusatz tatsächlich verringert. Berücksichtigt man die zusätzliche Salzsäurekonzentration in Gleichung (4), so erhält man bei der Berechnung k-Werte, die sogar etwas höher sind, als die entsprechenden ohne Zusatz. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß in Gleichung (4) mit der Konzentration der Salzsäure anstatt ihrer Aktivität gerechnet wurde. Dadurch ergibt sich aber [nach Gleichung (3)] ein zu kleiner Dissoziationsgrad α, der wiederum ein scheinbares Ansteigen von k bewirkt.

Daneben kann aber auch eine Beschleunigung — nämlich der Reaktion des Anions — durch einen positiven primären Salzeffekt

[1]) J. N. BRÖNSTED, Z. physik. Chem. **102** (1922) 169.

Tabelle 2. Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten nach Gleichung (4). c_0 = Anfangskonzentration, c = Konzentration zur Zeit t.

Zeitintervall in Stunden	$c \cdot 10^2$ Mole/l	$dc/dt \cdot 10^2$	k
Temperatur 75° C. $c_0 = 7{\cdot}68 \cdot 10^{-2}$ Mole/l.			
0 bis 50	7·61	0·028	0·0008
50 „ 100	7·48	0·020	0·0006
100 „ 200	7·35	0·019	0·0006
200 „ 300	7·17	0·017	0·0006
300 „ 400	7·00	0·015	0·0005
400 „ 500	6·89	0·010	0·0004
Temperatur 100° C. $c_0 = 7{\cdot}68 \cdot 10^{-2}$ Mole/l.			
0 bis 10	7·42	0·50	0·013
10 „ 20	6·98	0·39	0·014
20 „ 30	6·61	0·34	0·013
30 „ 50	6·15	0·29	0·013
50 „ 70	5·68	0·26	0·013
70 „ 100	5·04	0·21	0·014
100 „ 130	4·47	0·16	0·012
Temperatur 114·5° C. $c_0 = 7{\cdot}68 \cdot 10^{-2}$ Mole/l.			
0 bis 5	7·15	1·86	0·062
5 „ 10	6·33	1·50	0·064
10 „ 20	5·35	1·10	0·064
20 „ 30	4·47	0·76	0·060
30 „ 40	3·85	0·53	0·054
40 „ 60	3·15	0·42	0·058
60 „ 80	2·45	0·29	0·056
Temperatur 123·5° C. $c_0 = 3{\cdot}75 \cdot 10^{-2}$ Mole/l.			
bis 2·5	3·35	3·0	0·16
2·5 „ 5	2·70	2·2	0·17
5 „ 10	2·05	1·3	0·14
10 „ 15	1·60	0·8	0·08
15 „ 20	1·20	0·6	0·10
Temperatur 123·5° C. $c_0 = 7{\cdot}51 \cdot 10^{-2}$ Mole/l.			
0 bis 2·5	6·85	4·7	0·17
2·5 „ 5	6·10	3·6	0·17
5 „ 10	5·05	2·1	0·14
10 „ 15	4·05	1·7	0·16
15 „ 20	3·30	1·4	0·18
20 „ 30	2·50	0·85	0·17
30 „ 40	1·90	0·50	0·14
Temperatur 123·5° C. $c_0 = 17{\cdot}86 \cdot 10^{-2}$ Mole/l.			
0 bis 2·5	16·75	—	0·15
2·5 „ 5	15·10	—	0·13
5 „ 7·5	13·70	—	0·17
7·5 „ 10	12·55	—	0·17
10 „ 15	11·00	—	0·20
15 „ 20	9·55	—	0·16
20 „ 30	8·00	—	0·17
30 „ 40	6·60	—	0·14

im Sinne der BRÖNSTEDschen Gleichung[1]) auftreten. Die sich nach dieser Gleichung berechnende Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ist zwar etwas geringer, aber doch von derselben Größenordnung, wie die gefundene. Wahrscheinlich liegen aber beide der angedeuteten Einflüsse vor.

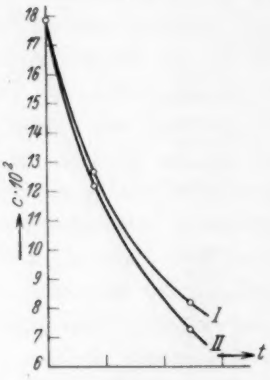


Abb. 2. Reaktionsverlauf *I* mit, *II* ohne Zusatz von *HCl*.

Um die Reaktion noch eingehender zu untersuchen, wurde auch mit verschieden starken Natronlauge- und Neutralsalzzusätzen gearbeitet. Verläuft die Reaktion nach dem angegebenen Schema, so muß ein Zusatz von Natronlauge eine Beschleunigung hervorrufen, und zwar in dem Maße, als sie die verzögernd wirkenden Wasserstoffionen zu binden vermag, d. h. Natronlauge wirkt in dem Maße beschleunigend, als sie 1. die bei der Reaktion entstehende Salzsäure neutralisiert und 2. den Dissoziationsgrad der Dichloressigsäure durch Bildung des Natriumsalzes erhöht. Darüber hinaus darf sie keinen stärkeren Einfluß besitzen als durch die ihrer Konzentration entsprechende Ionenaktivitätsänderung bedingt ist. Letzteres gilt auch für den Zusatz von Neutralsalzen.

Bei einer Temperatur von 123·5° C und einer Reaktionsdauer von etwa 4 Std. wurden z. B. folgende Salzsäurekonzentrationen gefunden.

Normalität der Lösung an	ohne Zusatz	*KJ* 0·025	NH_4NO_3 1·0	*NaCl* 1·0	*NaOH* 0·135	*NaOH* 0·290
HCl-Konzentration · 10^2	2·61	2·61	4·36	3·07	7·82	10·02

oder in einem anderem Versuch, ebenfalls nach etwa 4 Stunden:

Normalität der Lösung an	ohne Zusatz	CH_3COONa 1·00	*NaOH* 0·290	*NaOH* 0·484
HCl-Konzentration · 10^2	3·68	10·47	11·83	12·96

Natriumacetat wirkt insofern beschleunigend als die Dichloressigsäure als stärkere Säure die Essigsäure verdrängt und in das gänzlich dissoziierte Natriumsalz übergeht. Würden bei der Hydrolyse die Dichloracetationen als Zwischenreaktion mit Acetat zu einem Komplex zu-

[1]) J. N. BRÖNSTED, Z. physik. Chem. **102** (1922) 169.

sammentreten, dessen Zersetzung geschwindigkeitsbestimmend ist, wie dies SENTER[1]) bei Monobromacetat- und Acetationen beobachtete, so müßte der Zusatz von Natriumacetat eine noch über den oben beschriebenen Einfluß hinausgehende Beschleunigung zur Folge haben. Wie man aber aus den angegebenen Zahlen sieht, ist dies nicht der Fall.

Wie man ferner sieht, haben KJ, $NaCl$ und NH_4NO_3 keinen besonderen Einfluß, namentlich wenn man berücksichtigt, daß ihre Konzentration zum Teil etwa 10mal größer ist als die der Dichloressigsäure.

Durch $NaOH$ tritt wohl eine starke Beschleunigung auf, aber nur im oben geschilderten Sinne. Es muß nämlich, da bei genügendem Natronlaugenzusatz der Dissoziationsgrad α gleich eins ist, gelten: $dc/dt = k \cdot c \cdot 1$. Aus Tabelle 3 ergibt sich für eine Temperatur von 123·5° C für k ein Mittelwert von 0·1574. Setzt man diesen in obige Gleichung ein, so errechnet sich für eine Zeit von 4 Stunden eine Salzsäurekonzentration von $11{\cdot}58 \cdot 10^2$ Mole/l. Das stimmt aber fast genau mit den oben gefundenen Zahlen überein. Es kann damit als bewiesen gelten, daß bei der Reaktion praktisch nur das Anion reagiert.

Diese zunächst auffallende Tatsache kann ihre Ursache in dem verschiedenartigen Aufbau der Solvathülle bei der dissoziierten und der undissoziierten Säure haben. Ein solcher Unterschied dürfte in Anbetracht der Tatsache, daß es sich in dem einen Fall um eine elektrisch geladene, im anderen Falle um eine neutrale Molekel handelt, wohl bestehen. Durch eine mehr oder weniger feste Bindung der Wassermolekeln wird vielleicht die Anzahl der für die Aktivierung zur Verfügung stehenden Freiheitsgrade verändert[2]), und damit die Möglichkeit einer Reaktion.

Nachdem durch Auffindung der Gleichung (4) und ihrer Überprüfung die Ordnung der Reaktion sichergestellt war, konnte an das eigentliche Ziel der Arbeit, die Bestimmung der Aktivierungswärme und der Aktionskonstanten, herangegangen werden.

Tabelle 3. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten. Für t Zeit in Minuten, für k Zeit in Stunden.

T abs.	k	$\ln k$	$1/T \cdot 10^3$
397	0·1574	− 5·94	252
388	0·0575	− 6·95	258
373	0·0131	− 8·43	268
348	0·00053	−11·51	287

[1]) SENTER, loc. cit. [2]) Siehe E. A. MOELWYN-HUGHES, The Kinetics of Reactions in Solution. Oxford 1933.

Wie aus Tabelle 3 und Abb. 3 hervorgeht, erhält man beim Auftragen von $\ln k$ gegen $1/T$ eine Gerade. D. h., daß sich im betrachteten Temperaturbereich weder die Aktivierungswärme q noch die Aktionskonstante α ändert. Aus der Neigung der Geraden lassen sich nach $q = RT_1T_2/(T_1 - T_2) \ln k_1/k_2$ und $\alpha = e^{q/RT}$ die beiden Größen berechnen. Es ergibt sich für $q = 31\,400$ cal und für $\alpha = 3{\cdot}98 \cdot 10^{14}$.

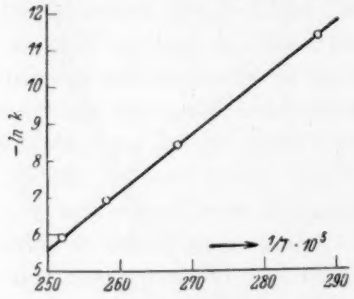


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der $\ln k$.

Die größere Beständigkeit der Dichloressigsäure in wässeriger Lösung gegenüber der Monochloressigsäure, ist also auf die relativ stark erhöhte Aktivierungswärme zurückzuführen. Obwohl die Aktionskonstante einen rund 100mal höheren Wert besitzt als bei der entsprechenden Reaktion der Monochloressigsäure, verläuft die Reaktion doch in Anbetracht der höheren Aktivierungswärme (31 400 cal gegen 26 030 cal) ungleich langsamer.

Eine Parallelität von Licht- und Dunkelreaktion zwischen der Aktionskonstanten und der Quantenausbeute[1]) scheint nicht zu bestehen, zumindest nicht bei einem Vergleich der entsprechenden Größen bei Mono- und Dichloressigsäure. Es scheint sich hier doch um einen etwas verschiedenen Reaktionsmechanismus zu handeln.

Herrn Prof. Dr. L. Ebert sei auch an dieser Stelle für das gezeigte Interesse sowie für wertvolle Ratschläge herzlichster Dank ausgesprochen.

[1]) F. Kunze und H. Merkader, Z. physik. Chem. (A) **187** (1940) 285.

Wien, I. Chemisches Laboratorium der Universität.

Über Einbau und Diffusion von Fremdatomen im Zinksulfidgitter.

Von

N. Riehl und **H. Ortmann.**

(Eingegangen am 31. 1. 41.)

1. Die von TIEDE und von RIEHL beschriebene Einwanderung von Kupfer in das *ZnS*-Gitter bei Temperaturen, die wesentlich unterhalb der Platzwechseltemperatur des Zinksulfides liegen, wird näher untersucht. Es werden insbesondere weitere Beobachtungstatsachen aufgefunden, die dafür sprechen, daß die Diffusion der Fremdatome (z. B. *Cu*-Atome) im Zwischengitterraum des *ZnS*-Gitters stattfindet.

2. Es wird festgestellt, daß der Beginn der merklichen Diffusion nicht bei allen Fremdstoffen bei derselben Temperatur liegt, sondern daß er z. B. beim Silber als Fremdstoff bei wesentlich höherer Temperatur stattfindet als bei Kupfer, was durch das größere Atomvolumen (bzw. Ionenvolumen) des Silbers bedingt sein dürfte.

3. Es wird das Verhalten zweier gleichzeitig einwandernder Fremdstoffe untersucht.

4. Läßt man Silber in einen *ZnSCu*-Phosphor einwandern, so dringt eine gewisse Silbermenge ein, sofern die Kupfermenge im Kristall nicht zu groß ist und beispielsweise $^1/_{10000}$ nicht überschreitet. Bei einem Kupfergehalt des *ZnSCu* von $^1/_{1000}$ ist bereits gar kein Eindringen des Silbers mehr zu beobachten.

5. Läßt man umgekehrt Kupfer in einen *ZnSAg*-Phosphor einwandern, so tritt diese Einwanderung unter allen Umständen leicht ein. Dieses hängt damit zusammen, daß die Menge an Kupfer, die im Zwischengitterraum des *ZnS* untergebracht werden kann, sehr viel größer ist als die Menge an Silber. Wenn also die maximale Menge an Silber eingebaut ist, so verbleibt dennoch genügend Platz für eine Einwanderung des Kupfers.

6. Steigert man die Ausgangsmenge an verwendetem Kupfer, so gelingt es, durch das Kupfer die Silberatome aus ihren Plätzen zu verdrängen! Dieses offenbart sich erstens durch das Verschwinden der Silberluminescenz und insbesondere aber dadurch, daß man das verdrängte Silber direkt chemisch an der Oberfläche der Kristallkörnchen nachweisen kann. Der umgekehrte Prozeß, nämlich die Verdrängung des Kupfers durch das Silber ist, vermöge der geringeren Einwanderungsfähigkeit des Silbers gegenüber dem Kupfer, nicht vorhanden.

7. Das Mangan als Phosphorogen des Zinksulfids zeigt in bezug auf Diffusion ein ganz anderes Verhalten als Silber und Kupfer. Während bei diesen alle Beobachtungen für eine Diffusion innerhalb des Zwischengitterraumes sprechen, sprechen die Erscheinungen beim Mangan dafür, daß sich dieses nach Art eines normalen Substitutionsmischkristalles ins Zinksulfid einbaut. Das Mangan nimmt also in einem Zinksulfidphosphor nicht die gleichen Stellen ein wie das Silber oder das Kupfer. Dementsprechend läßt sich weder das Mangan durch Silber bzw. Kupfer, noch das Kupfer bzw. Silber durch Mangan verdrängen! Die Diffusion des Kupfers oder Silbers einerseits und des Mangans andererseits geht völlig un-

abhängig, ohne gegenseitige Beeinflussung vonstatten. Da das Mangan Substitutionsmischkristalle mit dem *ZnS* bildet und zu einer Diffusion also ein Platzwechsel der Gitterbausteine erforderlich ist, so tritt seine Diffusion im Gegensatz zu *Cu* und *Ag* erst bei sehr hohen Temperaturen (oberhalb 800°) auf.

8. Es wird gezeigt, daß das Eisen eine Zwischenstellung zwischen *Cu* und *Ag* einerseits und Mangan andererseits einnimmt und sowohl im Zwischengitterraum zu diffundieren als auch an den Gitterpunkten sich einzubauen vermag.

9. Außerdem wird gezeigt, daß bei Herstellung von *ZnS*-Phosphoren (durch Glühen des amorphen *ZnS* mit einem Schmelzmittel) die Ausbildung der Kristalle durch die Anwesenheit des Phosphorogens — trotz seiner geringen Menge — beeinflußt, und zwar gefördert wird, wobei das *Cu* das Kristallwachstum mehr fördert als das *Ag*.

Probleme, die mit dem Einbau und der Diffusion von Fremdatomen im Gitter fester Stoffe zusammenhängen, gewinnen immer mehr an Interesse, und zwar sowohl in wissenschaftlicher Hinsicht als auch für technische Fragestellungen. Über die Bildung von „Substitutionsmischkristallen", also Mischkristallen im eigentlichen Sinne des Wortes, bei denen das Fremdatom den Platz eines gitterbildenden Atoms ersetzt, ist bereits sehr viel gearbeitet worden[1]). Sehr viel weniger bekannt ist über die sogenannten „Einlagerungsmischkristalle", d. h. Mischkristalle, bei denen der Fremdstoff im Zwischengitteraum der Grundsubstanz sitzt. Auf dem letztgenannten Gebiet ist im wesentlichen nur die Diffusion von Gasen (insbesondere Wasserstoff) in Palladium und anderen Metallen eingehend untersucht. Im übrigen sind die Angaben über diese Art der Einlagerung von Fremdstoffen noch äußerst spärlich. In den letzten Jahren hat sich eine wesentliche Belebung auf diesem Gebiet durch die Untersuchungen über den Einbau von Fremdatomen (Phosphorogenatomen) in phosphoreszierenden Substanzen ergeben[2]). Untersuchungen von Tiede und Riehl über die Einwanderung von *Cu* und anderen Fremdstoffen in kristallines *ZnS* haben ergeben, daß schon bei sehr niedrigen Temperaturen, weit

[1]) Literatur hierzu siehe in W. Jost „Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen" sowie in J. A. Hedvall „Reaktionsfähigkeit fester Stoffe". Darüber hinaus vgl. die Arbeiten über mischkristallartigen Einbau radioaktiver Fremdstoffe, z. B. O. Hahn, Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 1024; Ber. Berl. Akad. 1930, XXX, 547, 2. N. Riehl und H. Käding, Z. physik. Chem. (A) **149** (1930) 180. Käding, Mumbrauer und Riehl, Z. physik. Chem. (A) **161** (1932) 362. Riehl, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 224. [2]) Tiede und Weiss, Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 364. Riehl, Ann. Physik (5) **29** (1937) 654; Angew. Ch. **51** (1938) 300; Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 135.

unterhalb der Platzwechseltemperatur des Zinksulfides, eine lebhafte Diffusion der Fremdatome im *ZnS*-Gitter stattfindet, und daß allem Anschein nach Fremdatome im Zwischengitterraum diffundieren und somit auch in diesem eingebaut werden können. Mischt man z. B. vorgeglühtes kristallines *ZnS* mit einer kleinen Menge eines Kupfersalzes, so tritt nach TIEDE bereits von 330° an eine lebhafte Einwanderung des Kupfers in das Zinksulfid ein, was sich durch das Auftreten einer charakteristischen *Cu*-Phosphoreszenz bemerkbar macht. RIEHL konnte durch speziell darauf gerichtete Versuche feststellen, daß das so in das *ZnS* eingedrungene *Cu* sich völlig gleichmäßig innerhalb der *ZnS*-Körner verteilt. Nach allen bisherigen Erfahrungen dürfte hier der Fall von Einlagerungsmischkristallen realisiert sein (Einbau im Zwischengitterraum). Daneben bestanden aber auch Beobachtungen an anderen luminescenzfähigen Systemen (so z. B. beim Einbau von *Mn* in *ZnS*), die dafür sprachen, daß ein Fremdatom an die Stelle eines gitterbildenden Atoms treten kann, so daß es also auch Phosphore gibt, die den Charakter von Substitutionsmischkristallen haben. In diesem Fall liegt also ein Einbaumechanismus vor, wie er schon vor längerer Zeit von SCHLEEDE[1]) für Phosphore angenommen wurde.

Eine plausible Vorstellung über den Einbau der Fremdatome (z. B. *Cu*) im Zwischengitterraum des *ZnS*-Gitters ergibt sich, wenn man bedenkt, daß der ganze *ZnS*-Kristall aus ineinandergebauten Tetraedern gebildet wird, deren Ecken von Schwefelatomen besetzt sind. Der Mittelpunkt jedes zweiten Tetraeders ist von einem Zinkatom besetzt. Die Hälfte aller Tetraeder ist also unbesetzt. In diesen unbesetzten Tetraedern ist genügend Platz für die Unterbringung des Phosphorogenatoms (bzw. Ions). Da die unbesetzten Tetraeder überdies aneinandergrenzen, so ist auch die leichte Diffusion des Phosphorogenatoms von einem unbesetzten Tetraeder zum anderen zu verstehen[2]). Auch bei einer Reihe anderer Stoffe sind — wie inzwischen ausgeführte Versuche ergeben — ähnliche Verhältnisse vorhanden.

TIEDE und WEISS sowie RIEHL haben ferner auch den Zusammenhang zwischen der Einbaufähigkeit von Fremdatomen im *ZnS* und der Volumengröße dieser Fremdatome untersucht, wobei sie nachweisen konnten, daß Fremdatome genügend großen Volumens

[1]) A. SCHLEEDE, Naturwiss. **14** (1926) 586. [2]) N. RIEHL, Ann. Physik (5) **29** (1937) 654.

nicht mehr in das Gitter (in den Zwischengitterraum) einzudringen vermögen. Dies konnte z. B. RIEHL durch Untersuchungen an radioaktivem Blei (Thor B) und Wismut (Thor C) mit Sicherheit feststellen[1]). Es konnte ferner die Erfahrung gemacht werden, daß ein Phosphorogen in um so größeren Mengen in das Grundmaterial (*ZnS*) eingebaut werden kann, je kleiner der Durchmesser seines Atoms oder Ions. (Bei *ZnS* baut sich das kleinere *Cu*-Atom in viel größerer Menge ein als das größere *Ag*-Atom.) Verwiesen sei auch auf die demselben Problem gewidmeten Untersuchungen von GRAUE und RIEHL betreffend Diffusion von Emanationsatomen in Zinksulfid und einigen anderen Stoffen[2]).

Problemstellung.

Zur weiteren Vertiefung der geschilderten Erkenntnisse über die Diffusion und den Einbau von Phosphorogenatomen in Kristallphosphoren schien die Klärung einer ganzen Reihe weiterer, experimentell entscheidbarer Fragen notwendig. Diese Fragen waren die folgenden:

1. Hängt die Einwanderung der Phosphorogenatome (Fremdatome) in das *ZnS*-Kristallgitter bei niedriger Temperatur (also etwa 350°) davon ab, in welchem chemischen Zustand das Phosphorogenatom vor der Einwanderung vorliegt? Spielt es also z. B. eine Rolle, ob man etwa bei einem Einwanderungsversuch (nach TIEDE) von Kupfersulfat oder von Kupferchlorid ausgeht?

2. Hängt die Einwanderungsgeschwindigkeit von der Anwesenheit von Schmelzmitteln[3]) ab? Bei der Herstellung von Phosphoren aus nichtkristallinem Ausgangsmaterial spielen bekanntlich die Schmelzmittel eine sehr wesentliche praktische Rolle. Wird auch das Hineindiffundieren des Phosphorogens bei tiefer Temperatur durch die Anwesenheit des Schmelzmittels beeinflußt, indem — zumindest an der Oberfläche — eine Auflockerung des Gitters stattfindet? Bemerkt sei schon hier, daß ein solcher Einfluß unwahrscheinlich scheint, da man weder einen Einfluß des Schmelzmittels auf das Innere der schon vorgebildeten Kristallkörnchen erwarten, noch überhaupt annehmen kann, daß bei den hier in Frage kommenden niedrigen

[1]) Loc. cit. [2]) Naturwiss. **25** (1937) 421. Z. anorg. allg. Chem. **233** (1937) 365. Angew. Ch. **51** (1938) 873; **52** (1939) 112. [3]) Schmelzmittel werden bei der Herstellung von Phosphoren in der üblichen Weise stets angewandt, um beim Glühprozeß keine allzu hohen Temperaturen anwenden zu müssen.

Temperaturen das Schmelzmittel überhaupt irgendeine nennenswerte Rolle spielt.

3. Wie oben ausgeführt, sollte das Durchschlüpfen der Phosphorogenatome zwischen den gitterbildenden Atomen der Grundsubstanz um so leichter stattfinden, je kleiner das Volumen des Phosphorogenatoms. Also müßte man erwarten, daß z. B. das kleinere Kupferatom bei einer niedrigeren Temperatur in den *ZnS*-Zwischengitterraum zu diffundieren beginnt als das größere Silberatom. Es mußte also die Abhängigkeit der niedrigsten Diffusionstemperatur von der Art des Phosphorogens bestimmt werden.

4. Welche Vorgänge finden statt, wenn man nicht eine, sondern mehrere Phosphorogenatomarten (also z. B. Kupfer und Silber) gleichzeitig (nebeneinander) in den Phosphor einwandern läßt?

5. Was geschieht, wenn man in einen bereits phosphorogenhaltigen Phosphor ein anderes Phosphorogen hineindiffundieren läßt? Wird hierbei etwa ein Phosphorogen durch das andere verdrängt? Kann man eine Art Affinitätsreihe aufstellen, wonach ein Phosphorogen ein anderes verdrängen kann, aber nicht umgekehrt? Wenn eine Verdrängung stattfindet, welches ist dann das Schicksal des verdrängten Phosphorogens? Scheidet es sich etwa in feinen Partikelchen innerhalb des Kristalles ab oder wandert es aus dem Kristallkörnchen heraus, so daß man es an der Oberfläche des Körnchens nachweisen kann?

6. Ferner war zu prüfen, ob bei allen Phosphorogenen das oben vermutete Verhalten auftritt, das sich aus einer Diffusion im Zwischengitterraum ableitet, und ob nicht in den Fällen, wo der Einbau nach Art eines Substitutionsmischkristalles erfolgt, ein ganz anderes Verhalten vorliegt. Insbesondere war zu vermuten, daß auf Grund der Ergebnisse von Tiede[1]), Riehl[2]) und Kröger[3]) das *ZnSMn* ein solches abweichendes Verhalten zeigen würde, indem nämlich man vermuten konnte, daß das Mangan sich nicht im Zwischengitterraum einbaut, sondern — nach Art eines Substitutionsmischkristalls — die gitterbildenden *Zn*-Atome ersetzt. Es war daher zu erwarten, daß — im Gegensatz zu *Cu* und *Ag* — Mangan in das *ZnS*-Gitter nicht einzudringen vermag, so lange die Temperatur unterhalb der Platzwechseltemperatur des Gitters liegt.

[1]) Tiede, loc. cit. [2]) Riehl, Fundamenta Radiologica **4** (1939) 3. [3]) Kröger, Z. Kristalliogr. A, **100** (1939) 543; **102** (1939) 132.

Versuchsanordnung.

Bei allen Einwanderungsversuchen wurde kristallines *ZnS* verwendet, das durch Glühen aus gefälltem reinsten Material hergestellt war. Das Phosphorogen wurde (als Salz oder Oxyd) mit dem kristallinen *ZnS* gemischt oder überschichtet. Das Gemisch wurde dann auf genau definierte Temperaturen gebracht, und es wurde danach geprüft, ob eine Einwanderung des Phosphorogens stattgefunden hatte, was sich aus dem Auftreten der für das betreffende Phosphorogen charakteristischen Luminescenz erkennen ließ.

Die ersten orientierenden Einwanderungsversuche von Phosphorogenen wurden zunächst in Anlehnung an die Tiedeschen Einwanderungsversuche in Röhrchen aus durchsichtigem Quarz von 8 mm Durchmesser und 100 mm Länge vorgenommen. Diese Versuche wurden später ergänzt und bestätigt durch solche mit größeren Mengen, wobei homogenere Phosphore entstanden. Da es sich stets nur um kleinste Mengen von Phosphorogenen handelt, wurden bei den analytischen Arbeiten zur Erlangung eindeutiger Ergebnisse größere Mengen der präparierten Luminophore benötigt. Die hierbei verwendeten Quarztiegel hatten einen Durchmesser von 3·5 cm und eine Höhe von 7 cm. Ein aufgeschliffener planer Quarzdeckel sorgte für weitgehenden Luftabschluß. Für die Glühungen standen mehrere elektrische Öfen zur Verfügung, mit denen die Temperatur bis 1300° C gesteigert werden konnte. Alle Öfen besaßen eine Temperaturregelanlage, die es gestattete, eine bestimmte Temperatur über lange Zeiträume konstant zu halten.

Ergebnisse.

A. Abhängigkeit der Einwanderung von Phosphorogenatomen in das *ZnS*-Gitter von den Versuchsbedingungen (Punkt 1 und 2 der Problemstellung).

1. Abhängigkeit von dem Anion des bei dem Versuch angewandten Phosphorogensalzes.

Die Einzelheiten der für die Klärung dieser Frage unternommenen Versuche brauchen nicht geschildert zu werden, da es sich zweifelsfrei ergeben hat, daß die Temperatur, bei der das Eindringen des Phosphorogens in das Gitter beginnt und auch Geschwindigkeit des Eindringens von der Art des Anions völlig unabhängig sind. Hieraus folgt übrigens auch, daß das Phosphorogenatom allein in den Zwischengitterraum einwandert und nicht etwa auch das Anion des verwandten Phosphorogensalzes, was man vielleicht hätte vermuten können.

Die Versuche sind an kristallinem Zinksulfid als Grundsubstanz und an verschiedenen Salzen sowie auch Oxyden von *Cu*, *Ag* und *Fe* als Phosphorogenverbindungen ausgeführt worden.

2. Abhängigkeit der Einwanderung von der Anwesenheit eines Schmelzmittels.

Auch diese Versuche können mit wenigen Worten abgetan werden, da sie eine völlige Unabhängigkeit der Temperatur, bei der die Diffusion beginnt, und der Diffusionsgeschwindigkeit von der Anwesenheit des Schmelzmittels ergeben haben. Es könnte die Vermutung auftreten, daß die Präparationsgeschichte des zum Einwanderungsversuch verwendeten kristallinen *ZnS* insofern von Bedeutung sei, als infolge Verwendung von Schmelzmitteln bei der Präparation Schmelzmittelreste im *ZnS*-Kristall verbleiben. Diese könnten einen Einfluß auf die Beweglichkeit der Gitterbausteine haben. Deswegen wurden einige der im weiteren geschilderten Versuche auch mit solchem *ZnS*-Material wiederholt, das ganz ohne Schmelzmittelverwendung kristallisiert war. Die Ergebnisse wiesen keine Unterschiede auf.

B. Abhängigkeit der Diffusionsfähigkeit von der Art des Phosphorogenatoms (Punkt 3 der Problemstellung).

Die hierzu angestellten Versuche ergeben das überaus interessante Resultat, daß die Temperatur, bei der die Diffusion in das *ZnS*-Gitter beginnt, bei Kupfer und bei Silber als Phosphorogene völlig verschieden ist. Während das Kupfer schon bei 300° beginnt, in das *ZnS*-Gitter einzudringen, beginnt das Silber erst bei etwa 400° nennenswert in das *ZnS*-Gitter einzuwandern. Dieses Ergebnis liegt also ganz im Sinne der Vermutung, daß das Durchschlüpfen des Phosphorogenatoms zwischen den schwingenden Atomen des Grundgitters um so leichter vonstatten geht, je kleiner das Phosphorogenatom. Das kleinere Kupferatom vermag leichter im Zwischengitterraum des *ZnS*-Gitters zu diffundieren als das größere Silberatom. Über den Beginn der Diffusion bei *Fe*, dessen Atom etwa gleich groß dem des *Cu*, dessen Ion dagegen kleiner ist, wird weiter unten noch im Zusammenhang berichtet.

Dieses Ergebnis steht auch im Einklang mit dem Umstand, daß die Mengen an Silber, die man in das Gitter, oder richtiger gesagt, in den Zwischengitterraum, einbauen kann, wesentlich geringer sind als die Mengen von einbaufähigem Kupfer. (Versucht man, die Menge des Phosphorogens über die einbaufähige Menge hinaus zu vergrößern,

so scheidet sich der Überschuß in mikrodisperser Form im Kristall bzw. an der Kristalloberfläche ab, ohne als Phosphorogen zur Wirkung zu kommen.)

Im Zusammenhang mit diesem Ergebnis sind auch Versuche darüber angestellt worden, ob die Entstehungstemperaturen von *ZnSCu*-Phosphoren einerseits und *ZnSAg*-Phosphoren andererseits bei der Herstellung solcher Phosphore in gewöhnlicher Weise, d. h. aus amorphem *ZnS* unter Zusatz eines Schmelzmittels und einer kleinen Menge des Phosphorogensalzes verschieden sind. Die Versuche zeigten das Vorliegen einer solchen Verschiedenheit. Bei *Cu* als Phosphorogen konnten bereits bei etwa 450° Phosphore gewonnen werden, während bei Anwendung von *Ag* als Phosphorogen erst bei etwa 580° die Entstehung eines Phosphors begann, und zwar auch dann, wenn man die Glühung über 24 Stunden lang fortsetzte. Dieses letztere Ergebnis ist zunächst noch nicht ohne weiteres klar, denn man sollte annehmen, daß es für die Entstehungstemperatur des Phosphors lediglich darauf ankommt, daß ein Wachsen der *ZnS*-Kristalle zustande kommt, und daß in die so gewachsenen Kristalle des Phosphorogenatom auf jeden Fall hineinzugelangen vermag, denn die genannten Temperaturen von 450° bzw. 580° liegen ja oberhalb der Einwanderungstemperatur für Kupfer und auch für Silber. Das angedeutete Ergebnis scheint dafür zu sprechen, daß die Temperatur, bei der die Kristallisation des Zinksulfides beginnt, nicht unabhängig von der Art des Phosphorogens ist. Zwar ist die Menge des Phosphorogens bekanntlich gegenüber der Zinksulfidmenge überaus gering (sie beträgt bei Kupfer nur etwa $^1/_{10000}$, bei Silber sogar noch weniger), doch darf man nicht vergessen, daß beim Hineinzwängen des Phosphorogens in den Zwischengitterraum sehr beträchtliche Störungen und Spannungen im Gitter auftreten müssen. Bekanntlich sind die zwischen den gitterbildenden Atomen wirkenden Kräfte überaus stark von dem Atomabstand abhängig. Eine Änderung des Gitterabstandes um beispielsweise 1% bewirkt bekanntlich eine enorme Änderung der Abstoßungs- bzw. Anziehungskräfte zwischen den Atomen (hiermit hängt ja auch die überaus geringe Kompressibilität der Kristalle zusammen). Das größere Silberatom wird sicher eine größere Verzerrung des Gitters und Änderung der Zwischengitterkräfte hervorrufen als das kleinere Kupferatom. Es wäre daher durchaus plausibel, anzunehmen, daß tatsächlich die Beifügung von Silber den Kristallwachstum stört bzw. hemmt, daß aber durch das Kupfer

diese Störung bzw. Hemmung geringer ist. Bei den erwähnten Temperaturen von 450° bzw. 580° ist ja die Kristallisationstendenz von *ZnS* noch nicht allzu groß, so daß man sich durchaus vorstellen kann, daß im Sinne der obigen Ausführungen das Phosphorogen einen Einfluß auf die Kristallisationsfähigkeit hat. Selbstverständlich wird der störende Einfluß des Phosphorogens bei höheren Temperaturen (etwa bei 900° bis 1000°), bei denen die Neigung des *ZnS* zum Kristallisieren schon eine sehr viel größere ist, unterdrückt. Die soeben ausgesprochene Vorstellung wurde durch direkte Versuche verifiziert. Es wurde hierzu eine große Anzahl von Zinksulfidphosphoren mit verschiedenen Phosphorogenzusätzen, insbesondere mit Kupfer oder Silber unter Verwendung verschiedener Schmelzmittel hergestellt. Bei sämtlichen, nach vielen Dutzenden zählenden Präparaten wurde immer wieder beobachtet, daß die unter Zusatz von Kupfer hergestellten Präparate grobkristalliner waren als die unter Zusatz von Silber. Die blauleuchtenden, phosphorogenfreien Zinksulfide waren — unter gleichen Versuchsbedingungen — noch feinkörniger als die silberhaltigen. Dieses experimentelle Material erbringt den sicheren Nachweis, daß die Anwesenheit des Phosphorogens trotz seiner geringen Menge von großem Einfluß auf die Kristallisationstendenz der *ZnS*-Kristalle ist.

Die Versuche über die Schwellentemperatur der Diffusion von Mangan in *ZnS* mögen weiter unten gesondert behandelt werden, da dieser Fall — wie schon angedeutet — mit der Diffusion von *Cu* und *Ag* nicht ohne weiteres vergleichbar ist.

C. Das Verhalten der Phosphorogene untereinander
(Punkt 4 der Problemstellung).

Die hierher gehörenden Versuche ergaben die folgenden Resultate:

1. Einwanderung mehrerer Phosphorogene nebeneinander. Untermischt man dem kristallinen *ZnS*-Pulver je $^1/_{10000}$ *Cu* und *Ag* und bringt die Mischung auf eine Temperatur von mindestens 450°, d. h. also auf eine Temperatur, bei der sowohl das Kupfer als auch das Silber für sich einzuwandern vermögen, so beobachtet man, daß die beiden Phosphorogene nebeneinander einwandern. Allerdings vermag das Silber nur solange in den Kristall einzudringen, als in diesen noch keine allzu großen Mengen Kupfer eingewandert sind. In dem Maße, wie der Zwischengitterraum Kupferatome aufnimmt, hört das Eindringen des Silbers auf. Praktisch liegen die Dinge daher meist so, daß sich das Kupfer außerordentlich stark gegenüber dem

Silber durchsetzt, so daß man die geringe Einwanderung des Silbers nur im ersten Stadium des Versuches bei sorgfältiger Beobachtung bemerken kann. Diese Versuche zeigen erstens wieder, daß die Einwanderungsgeschwindigkeit des Kupfers größer ist als die des Silbers, sie zeigen ferner, daß die Menge an Kupfer, die im Zwischengitterraum untergebracht werden kann, größer ist als die des Silbers, und schließlich deuten diese Versuche das im nächsten Absatz noch klarer herauskommende Ergebnis an, wonach ein Phosphorogen, das sich in größerer Menge in dem Zwischengitterraum einzubauen vermag, hierdurch den Zutritt für das andere, weniger leicht einbaufähige Phosphorogen versperrt.

2. Eindringen eines Phosphorogens in bereits mit anderen Phosphorogenen beladenes *ZnS*. Verdrängungserscheinungen. Rührt man ein *ZnSCu* mit einem Silbersalz an, so ist bei 550° sowohl nach 10 Minuten als auch nach 4 Stunden Glühdauer kein Eindringen von Silber bemerkbar. Bei 950° entsteht aber schon nach 10 Minuten ein Mischphosphor mit fahlgrünem Leuchten unter der UV-Lampe und schwacher Phosphorescenz. Der gleiche Zustand ist auch nach vierstündigem Glühen bei 950° zu beobachten. Das hierbei verwendete *ZnSCu* enthielt $^1/_{10000}$ Kupfer. Bei einem Gehalt des *ZnS* von $^1/_{10000}$ Kupfer vermag also eine gewisse beschränkte Menge *Ag* in den Kristall einzudringen. Verdrängt wird aber das *Cu* durch *Ag* nicht. Versucht man aber, das Silber in einen *ZnSCu*-Phosphor einwandern zu lassen, der nicht $^1/_{10000}$, sondern $^1/_{2000}$ Kupfer enthält, so dringt das Silber gar nicht mehr ein. Dieses Ergebnis ist überaus plausibel; es zeigt, daß die Zwischengitterräume durch *ZnS* nur eine bestimmte Menge an Phosphorogenen aufzunehmen vermögen, und daß man von einem Phosphorogen nur so viel in einen bereits phosphorogenhaltigen Kristall einwandern lassen kann als das erste Phosphorgen noch Platz läßt. Man sieht aus den obigen Angaben, daß bei einem Gehalt des *ZnS* von $^1/_{2000}$ *Cu* jede Einwanderungsmöglichkeit für weitere größere Phosphorogene in den Zwischengitterraum versperrt ist.

Läßt man umgekehrt Kupfer in einen silberhaltigen *ZnS*-Phosphor einwandern, so ergibt sich ein wesentlich anderes Bild. Die Einwanderungsfähigkeit des Kupfers ist sehr viel größer als die des Silbers. Mischt man kleine Mengen Kupfer bei, etwa $^1/_{100000}$, so beobachtet man ein schnelles Einwandern des Kupfers in den *ZnSAg*-Phosphor, wobei Mischphosphore von *ZnS* mit *Ag* + *Cu* entstehen. Vergrößert

man die Menge des Kupfers, so dringt immer mehr Kupfer in den *ZnSAg*-Phosphor ein, so daß Phosphore entstehen, bei denen das *Ag*-Leuchten neben dem des *Cu* kaum noch beobachtbar ist. Bei weiterer Vergrößerung der Menge an beigemischtem Kupfer aber konnte die überaus interessante Beobachtung gemacht werden, daß die Silberatome durch den Überschuß an Kupfer aus dem Kristall verdrängt werden, und zwar derart, daß das Silber — zumindest teilweise — an die Oberfläche des Kristalles hinausdiffundiert und hier auf chemischem Wege nachweisbar wird. Hierdurch ist bestätigt, daß die infolge ihrer Kleinheit leichter einwanderungsfähigen Kupferatome die größeren und weniger einwanderungsfähigen Silberatome aus den Zwischengitterräumen vertreiben, so daß die letzteren an die Oberfläche des Kristalles hinausdiffundieren.

D. Verhalten des Eisens in *ZnS*.

Wenn man aus amorphem Zinksulfid einen *ZnSCu*- bzw. *ZnSAg*-Phosphor in Anwesenheit von *Fe* herzustellen versucht, wirkt das Eisen als „Killer", d. h. das Auftreten der *Cu*- bzw. *Ag*-Emission unterbleibt. Nimmt man 10^{-5} g *Fe* neben der normalen *Cu*- bzw. *Ag*-Dosis auf 1 g *ZnS*, tritt eine deutlich wahrnehmbare Verdunklung gegenüber dem *Fe*-freien Phosphor auf.

Eisen im Zusammenhang mit den hier beschriebenen Versuchen als Phosphorogen zu bezeichnen, ist eigentlich nicht richtig, denn es erteilt dem *ZnS* keine Leuchtfähigkeit, sondern verhindert durch seine Anwesenheit das Entstehen eines Phosphors. Trotzdem ist es interessant, das Verhalten des Eisens bei Diffusionsvorgängen im *ZnS* zu verfolgen, da es wegen seiner luminescenztötenden Wirkung, die schon bei äußerst geringen *Fe*-Konzentrationen auftritt, bei der Präparation von *ZnS*-Fluorophoren stört. Da sich andererseits in technischen Chemikalien meist Eisen findet, wurde der sorgfältigen Abtrennung von *Fe* immer besondere Beachtung geschenkt. Während das Verhalten des *Cu* und *Ag* bei der Diffusion im *ZnS*-Kristall durch das Auftreten bzw. Ausbleiben der für das entsprechende Phosphorogen typischen Emissionsbande gekennzeichnet ist, hat man beim Eisen nur die Möglichkeit, das Auftreten der negativ-phosphorogenen Wirkung zu verfolgen, um zu erkennen, ob bei einem Versuch *Fe* eingewandert ist. Bleibt diese Wirkung (also die Abtötung vorher vorhandener Luminescenz) aus, ist man leicht geneigt zu glauben, daß nun *Fe* nicht eingewandert sei. Zu dieser Annahme

jedoch ist man keineswegs berechtigt, bevor die Analyse bzw. andere Erkennungsverfahren die einwandfreie Abwesenheit des zur Diffusion gelangenden Metalles im Kristall ergeben haben.

Mischt man dem kristallinen *ZnS*-Pulver neben *Cu* und *Ag* auch noch Eisen bei, so tritt nach einer einstündigen Glühung bei 950° eine Fluorescenz des *Cu* und *Ag* überhaupt nicht mehr auf. Diese Beobachtung entspricht an und für sich den bekannten Erfahrungen, wonach Eisen abtötend auf die Luminescenz wirkt, beweist aber darüber hinaus, daß das Eisen auch in ein bereits kristallisiertes *ZnS*-Gitter einzudringen vermag, und zwar mit großer Geschwindigkeit, was angesichts der geringen Atomgröße (bzw. Iongröße) auch verständlich ist. Wegen dieser geringen Atomgröße müßte allerdings auch die Schwellentemperatur der Diffusion, d. h. die Temperatur, von der ab das Eindringen des *Fe* in das Gitter einsetzt, ziemlich niedrig sein. Überraschenderweise zeigt sich aber, daß ein phosphorogenhaltiger Phosphor, der mit *FeS* gemischt wurde, nach 24stündigem Glühen bei 600° (also sogar oberhalb der Schwellentemperatur des *Ag*) keine Einwirkung des Eisens zu beobachten war. Es trat nicht die geringste Veränderung der Leuchteigenschaften gegenüber dem ohne *Fe*-Zusatz ebenso nachgeglühten Phosphor ein. Die Versuche wurden in gleicher Weise mit *ZnSCu* und *ZnSAg* durchgeführt. Das Eisen vermag also in die bereits mit Phosphorogenen besetzten Zwischengitterräume nicht einzudringen. Es vermag auch nicht, die Phosphorogenatome zu verdrängen. Führt man diese Versuche bei höheren Temperaturen aus, die nicht nur erhöhte Gitterschwingungen erzeugen, sondern direkte Platzwechsel der Gitterbausteine hervorrufen, so kann allerdings unter Neubildung des Phosphors das Eisen sehr wohl die in Frage kommenden Zwischenräume besetzen und damit das gesamte System leuchtunfähig machen. Die Frage jedoch, ob das kleine Eisen auch bei niedriger Temperatur vielleicht in vorher unbesetzten Zwischengitterräumen diffundiert, mußte noch untersucht werden, denn man darf — wie schon oben erwähnt — nicht wegen des Ausbleibens der „Killerwirkung" einen bindenden Schluß auf die Abwesenheit des Eisens im Kristall ziehen. Durch chemische Analyse wurde der sichere Beweis erbracht, daß bei einer Schwellentemperatur von etwa 270° an Eisen in *ZnSCu* und *ZnSAg* ohne jede sichtbare Wirkung eindiffundiert.

Es wurde ein bei hoher Temperatur präpariertes, grobkörniges (etwa 50 μ Korndurchmesser) *ZnSCu* mit 0·2% *FeS* gemischt und bei

270° 24 Stunden lang im Quarzrohr erhitzt. Danach wurde das *FeS* weitgehend durch Schlämmen von dem viel schwereren *ZnSCu* getrennt. Um an der Oberfläche der Kristalle anhaftendes *FeS* zu entfernen, wurde das Kristallpulver mit 3%iger *HCl* behandelt, so daß auch schon etwas *ZnS* mit abgelöst wurde. Nachdem mit Wasser gut nachgewaschen war, wurde die Behandlung mit *HCl* wiederholt und anschließend mit Wasser chlorfrei gewaschen. Jetzt erst wurden die Kristalle vollkommen in stärkerer Salzsäure gelöst, und in dieser Lösung Eisen nachgewiesen.

Der Nachweis des Eisens kann auch fluorescenztechnisch geführt werden. Wenn man das nach der ersten Glühung anhaftende *FeS* — wie oben beschrieben — entfernt hat, glüht man das bisher durch die Eiseneinwanderung in seiner Leuchtfähigkeit nicht beeinträchtigte Kristallpulver nochmals — aber jetzt bei einer Temperatur von 950°. Nach etwa einstündiger Glühdauer entsteht ein wesentlich schlechter leuchtendes Präparat. Die Erklärung hierfür ist leicht zu geben. Das beim ersten Glühprozeß in nicht besetzte Zwischengitterräume hineindiffundierte Eisen hat sich bei der zweiten Glühung (950°) unter Neubildung eines Phosphors an den Stellen festsetzen können, wo es seinen fluorescenzstörenden Einfluß geltend machen kann. Ein Nullversuch, bei dem die erste (niedrige) Glühung ohne Eisen durchgeführt wurde, zeigt nach der zweiten (hohen) Glühung diesen Effekt nicht.

Damit ist eindeutig klargestellt, daß auch Eisen schon bei wenig erhöhten Temperaturen im Zwischengitterraum des *ZnS* diffundieren kann. Andererseits bleibt folgender Umstand zu berücksichtigen. *Cu* und *Ag* sind nur in beschränkter Menge in *ZnS* einbaufähig. Die nicht eingebauten Anteile scheiden sich außerhalb der Kristalle aus. Eisen dagegen kann man bei genügend hoher Temperatur in weitaus größeren Mengen unter Bildung von *ZnS*/*FeS*-Mischkristallen einbauen, so daß das Eisen eine Mittelstellung zwischen *Cu* und *Ag* einerseits und *Mn*, dessen Einbauweise anschließend behandelt wird, andererseits einnimmt.

E. Verhalten des Mangans in *ZnS*.

Wenn bei der Beschreibung der Versuche bisher noch nicht die Ergebnisse an Mangan als Phosphorogen angeführt wurden, so hat dies einen besonderen Grund. Es ist schon mehrfach angedeutet worden, daß Mangan als Phosphorogen des Zinksulfids eine Sonderstellung einnimmt. Schon bei der Herstellung von *ZnSMn*-Phosphoren fällt es auf, daß man ungleich viel mehr Mangan als etwa

Kupfer oder Silber einbauen muß, um zu hell leuchtenden Phosphoren zu gelangen. Während die beiden letztgenannten Phosphorogene schon in Mengen von einem Hundertstel oder Tausendstel Prozent eine optimale Luminescenz erzeugen, muß bei der Herstellung von *ZnSMn*-Phosphor der Gehalt an Phosphorogen (*Mn*) um Größenordnungen höher sein. Der Gehalt der *ZnSMn*-Phosphore an Mangan liegt bei den besten Präparaten oberhalb von 1%. Aber auch andere Erscheinungen deuten auf die Besonderheit des Mangans als Aktivator für *ZnS*. Während bei *ZnSCu* und *ZnSAg* das Spektrum durch Einbau von *CdS* in das Gitter des *ZnS* nach langen Wellenlängen verschoben wird, ist dies bei *ZnSMn*-Phosphoren nicht der Fall. Das Luminescenzspektrum des mit *Mn* aktivierten *ZnS* ist bei 20% *CdS*-Gehalt noch dasselbe wie bei 0%. Die Ausbildung gut leuchtender *ZnSMn*-Phosphore findet ferner erst bei Temperaturen statt, die wesentlich oberhalb 1000° liegen, während bei *ZnSCu*- und *ZnSAg*-Luminophoren man schon weit unterhalb 1000° (so z. B. bei 700°) Luminophore mit sehr gutem Momentanleuchten und zum Teil auch guter Phosphorescenz erhalten kann. Auch Tiede weist auf die Sonderstellung des Mangans hin, ohne allerdings nähere Erfahrungen auf diesem Gebiet zu beschreiben.

Alle diese Umstände (insbesondere aber auch die inzwischen veröffentlichten Ergebnisse von Kröger) legten es nahe, daß im Gegensatz zu *Cu* und *Ag* das Mangan sich nicht im Zwischengitterraum einbaut, sondern sich nach Art eines Substitutionsmischkristalles einbaut, d. h. die Gitterpunkte einnimmt, die sonst von Zinkatomen besetzt sind. Wenn diese Anschauung zutrifft, so muß das Mangan in bezug auf Diffusion ein gänzlich anderes Verhalten zeigen als Kupfer und Silber. Diese Vermutung ist, wie wir nun sehen werden, durch die Versuche in sehr eindrucksvoller Weise restlos bestätigt worden.

Mischt man Mangan einem kristallinen Zinksulfidpulver bei, so gelingt es, auch bei mehrstündigem Erhitzen keinerlei Eindringen des Mangans in das Gitter zu erzwingen. Erst bei 800°, also bei einer Temperatur, bei der schon ein lebhafter Platzwechsel der Gitterbausteine stattfindet, beginnt das Mangan langsam in das Zinksulfidgitter einzudringen und sich durch seine Emission bemerkbar zu machen. Da das zusatzfreie kristalline Zinksulfid ein blaues Leuchten zeigt, so entsteht bei der Einwanderung des Mangans (oberhalb 800°) ein Leuchten, bei dem man sowohl die blaue Bande des reinen Zinksulfides, wie auch ein schwaches gelbes Leuchten des Mangans neben-

einander beobachten kann. Erst bei 950° wird ein starkes Eindringen des Mangans ins kristalline Zinksulfid so auffällig, daß schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit ein gelbleuchtender *ZnSMn*-Phosphor entsteht. Wir sehen also, daß das Verhalten des Mangans sich außerordentlich stark von dem des Kupfers und des Silbers unterscheidet. Dort dringt das Phosphorogen (also das Silber oder Kupfer) schon bei 400 und sogar 300° in den Kristall ein, also bei einer Temperatur, wo noch kein nennenswerter Platzaustausch der Gitterbausteine vorliegt. Beim Mangan aber muß die Temperatur des Platzwechsels überschritten werden. Das Mangan verhält sich also ähnlich wie das Cadmium, welches bekanntlich auch erst bei Temperaturen von etwa 700° an in das Zinksulfidgitter unter Bildung von Mischkristallen (Substitutionsmischkristallen) eindringt. Es liegt somit aller Anlaß vor, anzunehmen, daß das Mangan ebenso wie das Cadmium sich mischkristallartig in das Zinksulfidgitter einbaut. Der Unterschied zwischen Mangan und Cadmium ist nur der, daß der Cadmiumzusatz keine Veranlassung zur Phosphorogenbildung gibt, sondern lediglich die spektrale Lage des schon vorhandenen Leuchtens verschiebt. Das Mangan ist aber an und für sich als Phosphorogen wirksam. — Wir haben somit in kristallchemischer Hinsicht zwischen dem Silber und Kupfer einerseits und dem Mangan andererseits streng zu unterscheiden. Beim Silber und Kupfer haben wir es mit dem Einbau im Zwischengitter zu tun und finden bei diesem dementsprechend eine sehr leichte Beweglichkeit der Phosphorogenatome schon bei geringen Temperaturen (Durchschlüpfen der Phosphorogenatome zwischen den gitterbildenden Atomen), beim Mangan dagegen liegt eine reguläre Mischkristallbildung vor, d. h. ein Ersetzen der Zinkatome durch Manganatome.

Die Manganatome nehmen somit im Zinksulfidgitter nicht dieselbe Stelle ein, die die *Cu*- bzw. *Ag*-Atome einnehmen. Man muß also vermuten, daß auch die Verdrängungserscheinungen, von denen oben die Rede war, nicht auftreten, wenn man etwa Mangan durch Kupfer bzw. Silber durch Mangan zu verdrängen sucht. Vielmehr dürfte zu erwarten sein, daß das Mangan einerseits und das Kupfer bzw. Silber andererseits nebeneinander in einem Phosphor vorliegen können, ohne sich gegenseitig den Platz streitig zu machen. Die Versuche haben diese Vermutung in vollem Umfange bestätigt. Bei den Versuchen, Mangan in einen *ZnSAg*-Phosphor einwandern zu lassen, beobachtet man folgendes: Bei 550° findet überhaupt keine

Einwanderung statt, was auch selbstverständlich ist, da bei dieser Temperatur das Mangan, wie wir oben gesehen haben, überhaupt nicht in das Zinksulfidgitter einzudringen vermag. Bei 800° dagegen beginnt ein Eindringen des Mangans in den *ZnSAg*-Phosphor. Es entsteht ein blaurosa leuchtender Mischphosphor. Bei 1000° dringt das Mangan schnell in den *ZnSAg*-Phosphor ein, das Leuchten unter der UV-Lampe ist rosa, es zeigt nebeneinander die Banden des Silbers und des Mangans. Die Phosphorescenz zeigt nur die Manganbande, entsprechend dem Umstand, daß das Nachleuchten des Mangans sehr viel stärker ist als das des Silbers. Schon dies alles deutet darauf hin, daß das Mangan durch das Silber gar nicht am Eindringen in den Kristall verhindert wird, und daß es vom Mangan auch keineswegs verdrängt wird. Ganz besonders wichtig und interessant ist aber die Tatsache, daß man auch auf chemischem Wege nichts von einer Verdrängung nachweisen kann. Während bei der Einwanderung von Kupfer in einen *ZnSAg*-Phosphor das verdrängte Silber an der Oberfläche der Körner chemisch nachweisbar war, ist von einem solchen Effekt bei der Einwanderung von Mangan in *ZnSAg* keine Spur zu beobachten.

Diese Ergebnisse bilden eine sehr eindrucksvolle Bestätigung für den substitutionsmischkristallartigen Einbau des Mangans einerseits und für den Einbau von Silber und Kupfer im Zwischengitterraum andererseits.

Analog sind auch die Ergebnisse bei der Einwanderung von *Mn* in *ZnSCu*. Auch hier findet bei 550° keine Einwanderung statt entsprechend dem Umstand, daß ein Eindringen von *Mn* in das *ZnS*-Gitter bei dieser Temperatur noch nicht möglich ist. Bei 800° aber tritt eine merkliche Einwanderung ein, und die gelbe *Mn*-Bande wird neben der grünen Kupferbande bemerkbar. Bei 950° ist der Effekt schon ganz deutlich. Auffallend und wichtig ist wiederum, daß eine Verdrängung des Kupfers durch das Mangan nicht stattfindet, durch noch so lange Glühung ist es nicht möglich, das grüne Leuchten des Kupfers zum Verschwinden zu bringen.

Interessant sind ferner auch noch die Versuche über die gleichzeitige Einwanderung von Kupfer, Silber und Mangan in kristallisiertes Zinksulfid. Erhitzt man zusatzfreies, kristallisiertes *ZnS* gleichzeitig mit einem Kupfer-, Silber- und Mangansalz, so tritt, solange man sich auf Temperaturen unterhalb 600°[1]) beschränkt, im wesentlichen nur die Einwanderung des Kupfers in Erscheinung (das Ein-

[1]) D. h. unterhalb der Einwanderungstemperatur des Mangans.

dringen des Silbers wird, wie schon oben erwähnt, von dem Kupfer praktisch unterdrückt). Geht man zu Glühtemperaturen oberhalb 800° über, so setzt sich wiederum zunächst das Kupfer durch, d. h. es dringt am schnellsten in das Zinksulfid ein. Doch in dem Maße, wie man die Glühung fortsetzt, wandert langsam auch das Mangan ein, die Luminescenzfarbe verschiebt sich immer mehr nach Gelb und bleibt nach Glühdauern von rund $^1/_2$ bis 1 Stunde unverändert. Das vorerst eingewanderte Kupfer wird aber durch das später langsam eindringende Mangan wiederum nicht verdrängt, was man daraus erkennt, daß die auffallende grüne Phosphorescenz des Kupfers bestehen bleibt. Das Ergebnis dieses Versuches bildet wiederum eine eindrucksvolle Bestätigung für die Vorstellung über die Art des Einbaues von Kupfer bzw. Silber einerseits und Mangan andererseits. Das Kupfer vermag im Zwischengitterraum bei der erwähnten Temperatur außerordentlich schnell zu diffundieren, da ja zu seiner Diffusion ein Platzwechsel zwischen den Gitterpunkten nicht erforderlich ist, sondern ein Durchschlüpfen zwischen den schwingenden Atomen des Gitters genügt. Deswegen eilt das Kupfer dem Mangan voraus. Das Eindringen des Mangans dagegen vollzieht sich in viel langsamerem Tempo, da ja das Mangan nicht zwischen den Gitterpunkten, sondern von Gitterpunkt zu Gitterpunkt wandern muß und seine Diffusion also an einen Platzwechsel der Gitterbausteine gebunden ist. Dieser Platzwechsel ist aber bei den erwähnten Temperaturen noch sehr langsam, jedenfalls viel langsamer als das Durchschlüpfen des Kupfers im Zwischengitterraum.

Entsprechend diesem Umstand konnte auch gefunden werden, daß beim Einwandernlassen von Mangan das Schmelzmittel sehr wohl eine beschleunigende Wirkung hat, wohingegen beim Einwandernlassen von *Cu* und *Ag* — wie wir gesehen haben — überhaupt keine Wirkung des Schmelzmittels vorhanden war.

Der hierzu unternommene Versuch wurde in der Weise durchgeführt, daß einmal ein gut ausgebildeter *ZnSCu*-Phosphor mit einem Mangansalz vermischt wurde und einmal der gleiche Phosphor mit Mangansalz und Schmelzmittel. Beide Ansätze wurden bei 900° 30 Minuten lang geglüht. Bei dem schmelzmittelfreien Versuch ergab sich — in Übereinstimmung mit den früher erwähnten Versuchen — noch keine sichtbare Einwanderung des Mangans. Wohl aber war eine solche Einwanderung sehr leicht bei dem mit Schmelzmitteln versetzten Ansatz wahrnehmbar.

Der prinzipielle Unterschied in dem Einfluß des Schmelzmittels beim Mangan einerseits und *Cu* oder *Ag* andererseits ist auf Grund des oben Gesagten sehr plausibel. Beim Einwandernlassen von Mangan kommt es darauf an, das Gitter aufzulockern und unter mischkristallartigem Einfügen von Mangan gewissermaßen neu aufzubauen. Bei den hohen Temperaturen, die sowieso zu diesem Vorgang erforderlich sind, kann bereits das Schmelzmittel in seiner bekannten Weise zur Geltung kommen.

Nachdem durch die geschilderten Versuche die Sonderstellung des Mangans klargelegt ist, war es besonders interessant, noch das Verhalten von Mangan und Eisen gegeneinander experimentell zu prüfen. Wenn nämlich das Eisen dieselben Räume (Zwischengitterräume) einnimmt wie das Silber und Kupfer, so dürfte zu erwarten sein, daß Eisen und Mangan sich völlig indifferent gegeneinander verhalten und sich weder verdrängen, noch sonst irgendwie in der Diffusion behindern. Daß dem tatsächlich so ist, zeigt der folgende Versuch: Es wurde ein zusatzfreies, kristallisiertes Zinksulfid mit *FeS* und *MnS* gleichzeitig gemischt und die Mischung bei 800° geglüht. Zunächst zeigte sich eine luminescenzstörende Wirkung des Eisens in dem ursprünglich blau leuchtenden *ZnS*. Bis hierher steht alles im Einklang mit den oben beschriebenen Versuchen mit Eisen. Setzte man aber die Glühung über Stunden fort, so trat eine sehr bemerkenswerte Erscheinung auf, nämlich das Präparat wurde wieder leuchtfähig, und zwar zeigte es deutliches Manganleuchten. Wir können nunmehr diesen Versuch ohne weiteres deuten und in Einklang mit allen vorangegangenen Versuchsergebnissen bringen. Das schnell einwandernde Eisen dringt zuerst in die Zwischengitterräume ein und vernichtet dann die Luminescenz. Nach und nach baut sich das Mangan unter Mischkristallbildung ein. Dieser Vorgang macht sich nur langsam bemerkbar. Der Einbau des Mangans und das Auftreten der Manganluminescenz wird aber durch die Anwesenheit des vorher eingewanderten Eisens in keiner Weise gestört oder verhindert, weil eben das Mangan im Gegensatz etwa zu Kupfer oder Silber nicht die gleichen Stellen (d. h. nicht die Zwischengitterräume) einnimmt wie das Eisen.

Berlin, Wissenschaftliches Laboratorium der Auergesellschaft.

Bücherschau.

H. Staudinger, Organische Kolloidchemie. Sammlung „Die Wissenschaft". Herausgegeben von W. Westphal. Band 93. Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn 1940. II, 185 S. mit 21 Abb. Brosch. 9.80 RM., Leinen 11.60 RM.

Die vorliegende Monographie befaßt sich in den ersten Abschnitten hauptsächlich mit der Systematik der Kolloide.

Das besondere Augenmerk fällt dabei auf die hochmolekularen Stoffe, deren Moleküle ein endliches aber sehr hohes Molekulargewicht besitzen, we ches beim Auflösen der Verbindungen in Lösungsmitteln erhalten bleibt. Diese Stoffe ihrerseits werden in Sphärokolloide und Linearkolloide eingeteilt, je nachdem ihre Moleküle in Lösung (nach Staudinger) kompakte Kugeln oder gestreckte Stäbe sind. De von Staudinger als Linearkolloide bezeichneten Stoffe werden sodann eingehender behandelt.

Daß dieses Gebiet in den letzten Jahren das Hauptforschungsgebiet von Staudinger und dessen Mitarbeitern gewesen ist, kommt in verschiedener Weise zum Ausdruck, unter anderem dadurch, daß sich unter den rund 600 angeführten Literaturzitaten mehr als 300 Hinweise auf Staudingers eigene Arbeiten vorfinden. Entsprechend dieser ausgiebigen Belegung durch Literaturhinweise wird auf eine ins Einzelne gehende Begründung der vorgetragenen Anschauungen verzichtet. Es wird vielmehr von Anfang an das Bild aufgezeichnet, zu welchem Staudinger auf Grund seiner Forschungen gelangt ist und die Besprechung der Stoffeigenschaften erfolgt unter ständigem Hinweis auf dasselbe. Der Leser erhält so ein genaues und klares Bild über die Vorstellungen, die er sich in jedem einzelnen Falle machen soll; die Lektüre des Buches hinterläßt den Eindruck eines in sich geschlossenen, wohl belegten Systems von Vorstellungen.

Die suggestive Darstellungsweise bringt andererseits die Gefahr mit sich, daß man sich von der Genauigkeit, mit welcher gewisse Vorstellungen zutreffen, ein etwas zu günstiges Bild macht. Die Gefahr wird dadurch vergrößert, daß Staudinger seine Vorstellungen dazu benützt, um empirische Beziehungen plausibel zu machen, und daß er dann die Gültigkeit der empirischen Beziehung als Beweis für seine Vorstellung wertet, auch dann, wenn die Plausibilitätsbetrachtungen unrichtig sind und wenn die Staudingersche Vorstellung das empirische quantitative Gesetz in Wirklichkeit nicht erklären kann. Diese Bemerkung bezieht sich insbesondere auf die Zusammenhänge zwischen Molekülform und Eigenschaften der Lösungen hochmolekularer Stoffe. Eine genauere Auseinanderhaltung von Dingen, die bewiesen sind und solchen, die es nicht sind, würde die Einfachheit und Sicherheit der Darstellung einschränken, das Gesamtbild aber zutreffender und reichhaltiger machen.

Es darf also gesagt werden, daß die vorliegende Monographie in eindrücklicher und leicht verständlicher Weise die Ergebnisse und Vorstellungen vermittelt, welche durch Staudinger selbst und seine Mitarbeiter bei der Untersuchung der hochmolekularen organischen Verbindungen gefunden wurden, und daß diese Vorstellungen und Ergebnisse von großer Wichtigkeit sind. Die Monographie darf

jedem, der sich mit den hochmolekularen Stoffen praktisch oder theoretisch beschäftigen will, als Einführung in die vorhandenen Tatsachen und einen großen Teil der zu ihrer Erklärung brauchbaren Vorstellungen empfohlen werden.

W. Kuhn.

A. Mittasch, Julius Robert Mayers Kausalbegriff. Seine geschichtliche Stellung, Auswirkung und Bedeutung. Berlin: J. Springer 1940. VII und 297 Seiten. 14.70 RM., Lw. 16.80 RM. — J. R. Mayers Stellung zur Chemie. Mit Anhang: Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur. Von J. R. Mayer. Berlin: Verlag Chemie 1940. XXIII und 8 Seiten. 1.20 RM.

A. Mittasch hat in den letzten Jahren mehrere Studien vorgelegt, in welchen er sich bemühte, den sehr präzisen, aber für eine Verwendung in weiteren Gebieten zu engen Kausalbegriff der Mechanik (oder allgemeiner der theoretischen Physik) durch einen weiteren, auch außermechanischen Verhältnissen anpaßbaren Begriff zu ersetzen. Die sorgfältig herausgearbeitete Unterscheidung von Erhaltungs- und Auslösungskausalität ist ein Hauptergebnis dieser durch umfassende, vielseitige literarische Studien und durch profunde naturwissenschaftliche Kenntnisse und Erfahrungen gestützten Untersuchungen. Niemand war danach besser als der Verfasser vorbereitet, in liebevoller Versenkung und Einfühlung den Gedanken nachzuprüfen, die sich J. R. Mayer über das große Thema der Kausalität gemacht hat und die in überraschendem Maße den eigenen Gedankengängen des Verfassers verwandt sind; eine Verwandtschaft, die wohl eng zusammenhängt mit der eigentümlichen Stellung beider Forscher der Physik gegenüber: Mittasch schließt sich im Vorwort einem von Mayer geäußerten Bedauern an betreffs einer Lückenhaftigkeit der erhaltenen mathematischen Ausbildung. Aber vielleicht liegt gerade hierin auch ein Positivum besonderer Art, indem eine gewisse Distanz gegenüber der mathematischen Präzisierung andererseits einen um so weiteren Blick für andere Wissenschaftsgebiete gegeben hat, denen sich die Physik als Teilgebiet einfügt. Die erstaunliche Belesenheit und die Fülle der aufgedeckten Beziehungen, die schon in früheren Schriften des Verfassers zu bewundern waren, machen die vorliegende Schrift zu einer in gleichem Maße sachlich und wissenschaftsgeschichtlich inhaltreichen Studie.

Die kleinere Schrift über Mayers Stellung zur Chemie wird allen Freunden der Wissenschaftsgeschichte und allen Verehrern des großen Forschers ebenfalls hochwillkommen sein, sowohl als Ergänzung des größeren Buches als auch selbständig. Auch in ihr zeigen sich die rühmenswerten Eigenschaften, die das J. R. Mayer gewidmete Buch so wertvoll machen. Ein ihr angehängter originalgetreuer Abdruck der bahnbrechenden Mayerschen Abhandlung verleiht ihr einen besonderen, zusätzlichen Reiz.

P. Jordan.

A. Thiel, Absolutcolorimetrie. Berlin: Walter de Gruyter und Co. 1939. XII, 215 S. Mit 14 Abb. und 1 Tafel. Leinen 10.80 RM.

Das analytische Schrifttum der letzten Jahre läßt das Bestreben erkennen, die Colorimetrie von einer Schnellmethode bescheidener Genauigkeit zu einem vollwertigen analytischen Verfahren auszugestalten. Der Erreichung dieses Zieles galt neben dem Übergang von der Messung mit weißem zur Messung mit monochromatischem Licht vor allem der Ersatz der von Fall zu Fall verschiedenen, häufig

instabilen „Vergleichslösungen" durch universell anwendbare Lichtschwächungsmethoden.

Der Verfasser des vorliegenden Buches, Prof. A. THIEL, hat zu dieser Entwicklung durch zahlreiche apparative und methodische Arbeiten, insbesondere durch Schaffung einer haltbaren Graulösung, wesentlich beigetragen. Er prägte auch vor Jahren den inzwischen allgemein übernommenen Begriff „Absolutcolorimetrie", unter welchem er alle ohne spezielle Vergleichslösung mit Hilfe eines Colorimeters durchführbaren quantitativen Verfahren zusammenfaßte. Die reichen Erfahrungen Prof. THIELS sichern seinem Buch eine Sonderstellung unter den colorimetrischen Schriften.

Das kleine Werk bringt im allgemeinen Teil (43 Seiten) zunächst eine Einführung in die Methodik und die apparativen Hilfsmittel der Absolutcolorimetrie, bei der naturgemäß die Messung mit Graulösung bzw. Graukeil im Vordergrund steht. Bemerkenswert und besonders für das biologische und klinische Laboratorium wertvoll scheint das Verfahren der abgestuften Schichthöhe, das die Auswertung colorimetrischer Messungen außerordentlich vereinfacht, sowie der neue, mit Nonius und Kompensationseinrichtung versehene Graukeil. Die eingehende Darstellung verschiedener Absolutcolorimeter sowie praktische Winke für die zweckmäßige Wahl von Lichtquelle, Filter und sonstigen Versuchsbedingungen ermöglichen auch dem Ungeübten ein erfolgreiches Arbeiten.

Der zweite Teil ist in einen Abschnitt über chemisch-analytische Bestimmungen von allgemeinem Interesse sowie einen Sonderabschnitt über Verfahren biologisch-medizinischer Bedeutung gegliedert. Während der erstere zahlreiche Verfahren zur colorimetrischen Bestimmung der verbreitetsten Metalle und einiger wichtiger Nichtmetalle enthält, führt uns der Sonderabschnitt mit den Vorschriften zur Bestimmung von Bilirubin, Hämoglobin, Kreatinin, Indikan, Urobilin und Vitamin A, B, C und D weit in das Arbeitsgebiet der physiologischen Chemie. Da die mitgeteilten Arbeitsvorschriften meist eingehend vom Verfasser und seinen Mitarbeitern geprüft worden sind, dürfte das Buch über seine eigentliche Aufgabe, eine zusammenfassende Darstellung der Colorimetrie mit Graulösung zu sein, hinaus auch dem Benützer anderer optischer Hilfsmittel wertvolle Dienste leisten.

W. Schuhknecht.

S. Valentiner, Physikalische Grundlagen der Meßtechnik in der Wärmewirtschaft. Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn 1940. VI, 127 S. Mit 45 Abb. Geheftet RM. 8.50, geb. RM. 10.—.

Das vorliegende Heft soll nach dem Vorwort des Verfassers eine Anleitung und ein Hinweis für ein tieferes Eindringen in die physikalischen Grundlagen und Meßverfahren der Wärmetechnik, darüber hinaus aber doch auch so ausführlich sein, um in vielen Fällen selbst schon für die Beurteilung und Durchführung der wärmetechnischen Überwachung eines Betriebes zu genügen. Das in diesem Heft zusammengefaßte Gebiet entspricht etwa dem eines der neueren Lehrbücher über technische Thermodynamik, wie man aus der im folgenden angeführten Kapiteleinteilung erkennt: 1. Temperaturmessung. 2. Spezifische Wärme und Wärmeübergang. 3. Das Verhalten der Gase und Dämpfe. 4. Strömen von Gasen und Dämpfen. Mengenmessung. 5. Feuerungstechnik. Auf der anderen Seite aber überschreitet es den Rahmen eines solchen Lehrbuches durch die stärkere Betonung

der Meßtechnik und die zahlreichen Hinweise auf wichtige oder übliche käufliche Meßgeräte der verschiedenen Teilgebiete. Aus diesem weitgespannten Ziel des VALENTINERschen Bändchens ergibt sich auch seine eigentliche Schwierigkeit: Bei dem sehr beschränkten Raum kann über wichtige Kapitel nur sehr wenig gesagt werden oder nur in willkürlicher und zu knapper und darum manchmal in sehr anfechtbarer Auswahl; vieles wird kaum angedeutet.

Am geschlossensten und zweifellos am besten ist der Abschnitt über Temperaturmessung, der etwa ein Viertel des Umfanges einnimmt und einen schönen Überblick über die Grundlagen und Verfahren der Thermometrie gibt. Natürlich darf man nicht eine so ausführliche und in die experimentellen und technischen Einzelheiten eingehende Darstellung erwarten, wie etwa die bekannte Anleitung zu genauen technischen Temperaturmessungen von KNOBLAUCH und HENCKY, die den mehrfachen Umfang hat als dieses Kapitel. Das 2. Kapitel enthält hinsichtlich der spezifischen Wärme wenig mehr als die Grunddefinitionen und einige Zahlenangaben. Die Behandlung des Wärmeübergangs ist höchst unbefriedigend; unglücklich ist schon die Bezeichnung „äußeres Wärmeleitvermögen" für die Wärmeübergangszahl. Der Abschnitt über Gase und Dämpfe enthält die Grundgleichungen und die wichtigsten Zustandsänderungen des idealen Gases, einschließlich des CARNOT-Prozesses. Als Beispiel für einen Dampf (reales Gas) wird näher eingegangen auf den Wasserdampf. Erfreulicherweise ist auch ein Abschnitt der sonst oft überschlagenen Feuchtigkeit von Luft und Gasen und ihrer Messung gewidmet. Als Beispiel einer Kältemaschine ist eine Ammoniakkältemaschine erwähnt. Mit einigen wesentlichen Erscheinungen beim Strömen von Gasen, nämlich der Drosselung, dem Ausströmvorgang, der Strömung durch Düsen und Blenden und den wichtigsten Geräten zur Mengenmessung beschäftigt sich ein weiteres Kapitel. Das Schlußkapitel „Feuerungstechnik" bringt einen kurzen Überblick über Brennstoffe, über ihre Heizwerte und die Heizwertbestimmung, Berechnung der Verbrennungsluft und der theoretischen Verbrennungstemperatur.

Das Büchlein ist recht anregend geschrieben und gibt — als Einführung und innerhalb seines beschränkten äußeren Rahmens — einen guten Einblick in die physikalischen Grundlagen einiger wichtiger Probleme der Wärmemeßtechnik.

W. Fritz.

H. Ulich, Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. Unter Mitarbeit von K. CRUSE. 2. Aufl. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1940. XVI, 324 Seiten mit 79 Abbildungen. Geb. 12.— RM.

Schon nach 2 Jahren liegt das ULICHsche Lehrbuch nunmehr in 2. Auflage vor. Dies beweist, daß es einem besonderen Bedürfnis entsprochen hat. Die Eigenart des Buches hat der Verfasser im Vorwort zur 1. Auflage selbst treffend gekennzeichnet. Ein kurzes Lehrbuch sollte es sein, das vielseitiges, anwendbares und modernes Wissen allen denen vermittelt, die die physikalische Chemie als Hilfswisssenschaft betreiben. Der Referent glaubt, daß dieses Vorhaben in ausgezeichneter Weise geglückt ist. Es gelingt dem Verfasser tatsächlich, den Leser soweit zu fördern, daß er nach verständnisvoller Durcharbeitung des Buches in der Lage ist, der modernen physikalisch-chemischen Literatur zu folgen und die wichtigsten physikalisch-chemischen Rechnungsmethoden, insbesondere auf thermodynamischem Gebiet, selbständig anzuwenden. Der Versuch, dem genannten Leserkreis

das Rechnen mit der Entropie zuzumuten, wird hoffentlich dazu beitragen, den sonst in diesen Kreisen gemiedenen Begriff etwas vertrauter zu machen. Zweckmäßigkeit und Sparsamkeit der von dem Verfasser benutzten thermodynamischen Begriffe und nicht nur formal, sondern auch begrifflich eindeutige Entscheidung über die Vorzeichenwahl (Vermeidung der „durchstrichenen" Arbeitsgrößen) scheinen dem Verfasser ein besonderer Vorzug des Buches zu sein. Auch wird der Leser von dem gewonnenen Standpunkte aus leicht den Anschluß an die in der Literatur anderer Länder üblichen Bezeichnungsweisen finden. Das Buch ist in der Annahme geschrieben, daß der Leser über die thermodynamischen Grundlagen bereits im Physikunterricht „einiges gehört" habe. Nur dadurch ist die Kürze des Buches möglich. Es wird ausdrücklich nicht vorausgesetzt, daß der Leser die Grundlagen völlig in sich aufgenommen habe. Dies kann von dem Unterricht in der Experimentalvorlesung oder gar in der Schule nach Lage der Dinge auch nicht erwartet werden. Das Ulichsche Buch lehrt auch denjenigen das thermodynamische Rechnen, denen jene Grundlagen fehlen. Wer diese erwerben will, muß aber wohl ohnedies immer auf thermodynamische Spezialmonographien oder theoretisch physikalische Vorlesungen und Übungen verwiesen werden.

In der nächsten Auflage sollte vielleicht im Text der Unterschied zwischen der Temperaturabhängigkeit von Reaktionsarbeit und Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante deutlicher zum Ausdruck kommen. Es ist natürlich nicht die Reaktionsentropie, sondern die Reaktionswärme, welche die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes bestimmt (S. 113, S. 122 unten). Ein sinnentstellender Druckfehler „Dissoziationskonstante" statt „Dissoziationsgrad" findet sich auf S. 106. Das merkwürdigerweise eingebürgerte Verfahren, die van 't Hoffsche Reaktionsisobare erst durch Differentiation der Reaktionsarbeit abzuleiten und dann nachträglich die Integration der Gleichung zu diskutieren, könnte in der Ulichschen Darstellung besonders leicht vermieden werden.

Die Kürze des Buches machte eine besonders kritische Stoffauswahl notwendig, die nach Ansicht des Referenten recht zweckmäßig getroffen worden ist.

Das Ulichsche Buch ist ein bemerkenswerter pädagogischer Versuch auf dem Gebiete des physikalisch-chemischen Unterrichts. Der Referent empfiehlt es nicht nur dem Leserkreis, an den sich der Verfasser eigentlich wendet, sondern auch den angehenden Physikochemikern zu gründlichem Studium.

K. F. Bonhoeffer.

Handbuch der Katalyse. Herausgegeben von G.-M. Schwab. Band II. Katalyse in Lösungen. Berlin: Julius Springer 1940. VII, 452 Seiten mit 34 Abbildungen. Geh. 45.—RM., geb. 48.— RM.

Der vorliegende zweite Band des neuen Handbuches der Katalyse, der zeitlich als erster Band herausgekommen ist, behandelt ein Gebiet, das in Deutschland in letzter Zeit verhältnismäßig spärliche Bearbeitung erfahren hat. So erklärt sich der erhebliche Anteil von Beiträgen, den das Ausland zu dem Werke beigesteuert hat. Alle Aufsätze sind von ausgezeichneten Sachkennern geschrieben.

Der Beitrag von H. Schmid behandelt die „Zwischenreaktionen". Dieser Abschnitt zeigt an dem Beispiel einiger gut studierter homogener Flüssigkeitsreaktionen, wie sich die Erscheinungen der Katalyse mit vielen ihrer Besonder-

heiten (Mehrstoffkatalyse, Promotorwirkung, negative Katalyse, Induktion, Reaktionslenkung) aus dem Zusammenspiel verschiedener Elementarreaktionen in diesen speziellen Fällen verstehen lassen. Es finden sich in dem Beitrag wertvolle zusammenfassende Darstellungen über die Kinetik des Salpetrigsäurezerfalls und der Oxydationen mit Salpetersäure und salpetriger Säure, der Halogensäurebildung aus halogeniger Säure, des homogen katalysierten Wasserstoffsuperoxydzerfalls und der Autoxydation der schwefligen Säure.

Der Beitrag „Phenomena of acid and base catalysis" von J. W. Baker und E. Rothstein gibt einen sehr lehrreichen vollständigen Überblick über das gesamte organisch-chemische Tatsachenmaterial des genannten Gebietes. Der Standpunkt, von dem es gesehen ist, wird durch die Namen von Brönsted und Lowry gekennzeichnet, die durch ihren verallgemeinerten Säurebegriff einen entscheidenden Schritt zum Verständnis vorwärts getan haben. Die Nomenklatur ist diejenige von Ingold. In erfreulicher Ergänzung zu dieser mehr beschreibenden oder jedenfalls nur qualitativ deutenden Darstellung des empirischen Tatsachenmaterials tritt der Aufsatz von P. Bell, General acid base catalysis, der vom Standpunkt des Physikochemikers eine sehr sachverständige Wiedergabe der speziellen quantitativen Brönstedschen Theorie gibt. Im Zusammenhang damit steht ein Beitrag desselben Autors über die Brönstedsche Theorie der Salzeffekte. Ein Aufsatz von O. Reitz über Isotopenkatalyse behandelt im wesentlichen die Isotopenaustauschprozesse (schwerer Wasserstoff und schwerer Sauerstoff) in Lösungen, die ja im allgemeinen Säure- und Basen-katalysierte Reaktionen sind, sowie die Verschiebungen der Reaktionsgeschwindigkeiten in deuteriumhaltigen Lösungsmitteln. Es ist schön zu sehen, wie die auf diesem Gebiet gewonnenen Ergebnisse es erlauben, die in den vorangegangenen Aufsätzen entwickelten Vorstellungen über Prototropie unmittelbar zu prüfen und zu bestätigen. Noch ein Beitrag von M. Kilpatrick, Activation Energy of Acid Base Catalysis, behandelt die Säure- und Basenkatalyse, so daß fast drei Viertel des Bandes diesem Problem gewidmet sind.

Den Schluß des Buches bildet ein Aufsatz über die negative Katalyse von Dufraisse und Chovin, La catalyse négative en phase liquide et éventuellement solide. Der erste Teil behandelt die negative Katalyse bei der Autoxydation, den sogenannten antioxygenen Effekt. Der Referent ist der Meinung, daß es in diesem Aufsatz vorteilhafter gewesen wäre, die vorliegenden experimentellen Versuchsergebnisse präziser zu beschreiben und dafür die theoretischen Diskussionen, die hier wenig befriedigend sind, zurückzustellen. Der zweite Teil, der sich mit der negativen Katalyse, soweit sie nicht mit der Autoxydation zusammenhängt, beschäftigt, enthält eine Auswahl qualitativer Angaben über Reaktionshemmungen, die wegen ihrer verschiedenartigen Ursachen einer einheitlichen theoretischen Behandlung naturgemäß völlig unzugänglich sind, und die als Literaturhinweis Nutzen stiften werden.

Der Band behandelt die homogene Katalyse in Lösungen nicht vollständig. Ein weiterer wird von Herrn Criegee im Rahmen des Handbuches herausgegeben werden und soll die eigentlichen organischen Katalysen enthalten. Der Kern des vorliegenden Bandes ist die Katalyse durch Säuren und Basen. Diese Darstellung ist ganz vorzüglich gelungen, und man kann nur die Hoffnung ausdrücken, daß die folgenden Bände ebenso gut glücken. *K. F. Bonhoeffer.*

J. C. Poggendorffs biographisch-literarisches Handwörterbuch für Mathematik, Astronomie, Physik mit Geophysik, Chemie, Kristallographie und verwandte Wissensgebiete. Herausgegeben von der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig. Redigiert von HANS STOBBE †. Band VI: 1923—1931. III. Teil L bis R 1938. IV. Teil S bis Z 1939. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. Pro Band geh. 85.— RM., geb. 93.— RM.

Mit dem Erscheinen des vierten Teiles des POGGENDORFFschen Handbuches liegt nunmehr der VI. Band, der die Jahre 1923 bis 1931 behandelt, vollständig vor. Die beiden ersten Teile wurden bereits bei ihrem Erscheinen einzeln besprochen (Autoren-Anfangsbuchstaben A bis E und F bis K; diese Zeitschrift **178** (1937) 410 und **181**, 80). Dort wurde auch bereits Gelegenheit genommen, auf die Bedeutung und Geschichte des Werkes hinzuweisen. Dem verstorbenen Redakteur HANS STOBBE und dem ehemaligen Sekretär der herausgebenden Sächsischen Akademie der Wissenschaften, MAX LE BLANC, der an Stelle STOBBES das Vorwort des letzten Teiles geschrieben hat, gebührt Dank für die selbstlose und mühevolle Arbeit, der sie sich im Interesse des Zustandekommens dieses Werkes unterzogen haben. *K. F. Bonhoeffer.*

Magnesium und seine Legierungen. Bearbeitet von H. ALTWICKER, A. BAUER, A. BECK, H. BOHNER, W. BUCHMANN, R. FIEDLER, G. GOSSRAU, O. KLEINERT, P. MENZEN, W. MOSCHEL, E. NACHTIGALL, E. J. DE RIDDER, W. SCHULTZE, H. SELIGER, G. SIEBEL, P. SPITALER, R. SUCHY, H. VOSSKÜHLER, W. H. O. ZIEGLER, Herausgegeben von Dr.-Ing. E. h. A. BECK. Berlin: J. Springer 1939. XIV, 520 S. mit 524 Abb.. 54.— RM., geb. 56.70 RM.

Das aus dem Bitterfelder Arbeitskreis der I. G. Farbenindustrie stammende Werk enthält in seltener Vollständigkeit alles über das Magnesium und seine Legierungen Wissenswerte. Nicht nur der Metallverarbeiter und -verbraucher wird das Erscheinen des Buches, das eine sehr empfindliche Lücke auf das Glücklichste ausfüllt, dankbar begrüßen, auch dem Metallforscher werden wertvoller Gewinn und mannigfache Anregungen zufließen. Haben doch gerade die Magnesiumlegierungen wegen der Reaktionsfähigkeit des Metalls und seiner hexagonalen Struktur Herstellern und Verbrauchern zahlreiche schwierige und ungewohnte Aufgaben gestellt. Wie diese durch systematische Entwicklungsarbeit so gemeistert wurden, daß die Magnesiumlegierungen heute ein aus der deutschen Metallwirtschaft nicht mehr wegzudenkender Faktor geworden sind, welche Eigenschaften, Verarbeitungs- und Einsatzmöglichkeiten diese Legierungen haben, geht eindrucksvoll aus der vorliegenden Sammelarbeit hervor.

Als Herausgeber zeichnet ADOLF BECK, der langjährige und erfolgreiche Mitarbeiter des Schöpfers dieser Legierungsgruppe, GUSTAV PISTOR. Die einzelnen Abschnitte sind fast ausnahmslos von den Sachbearbeitern in Betrieb und Laboratorien des Bitterfelder Werkes geschrieben. Der Inhalt ist folgendermaßen gegliedert: In sechs Abschnitten werden zunächst die Herstellung des Grundmetalls und die physikalischen, chemischen und technologischen Eigenschaften des Magnesiums und seiner Legierungen besprochen (300 S.). Der Technologie der Verarbeitung — allen Arten des Gießens, spanloser und spangebender Formung, stoffgerechter Werkstattbehandlung und Konstruktionsrichtlinien — sind die nächsten acht Abschnitte gewidmet (150 S.). In den folgenden zwei Abschnitten wird die

Verwendung des Magnesiums als Zusatz zu Legierungen anderer Grundmetalle und seine Anwendung in der Pyrotechnik und Thermochemie kurz geschildert. Hieran schließt sich eine gedrängte Darstellung der wirtschaftlichen Bedeutung des Magnesiums und endlich eine Zusammenstellung der Verfahren zur chemischen Analyse und eine Patentübersicht.

Abschließend sei nochmals hervorgehoben, daß es sich hier um ein Werk handelt, das wohl auf lange hinaus Ratgeber und Nachschlagewerk in allen, das Magnesium und seine Legierungen betreffenden Fragen sein wird. *E. Schmid.*

F. Bayer, Gasanalyse. (Die chemische Analyse, hrsg. von W. Böttger. Band 39.) Methoden der Arbeitspraxis unter Berücksichtigung der physiologischen Wirkungen der Gase. 2., umgearbeitete Auflage. Stuttgart: Ferdinand Enke 1941. XII, 314 Seiten mit 122 Abbildungen. Geh. 25.— RM., geb. 27.— RM.

Wie bereits bei der Besprechung der ersten Auflage durch K. H. Geib in dieser Zeitschrift zum Ausdruck kam, ist das vorliegende Buch in erster Linie für den Praktiker bestimmt. Es war als Mangel empfunden worden, daß die modernen, insbesondere physikalischen Analysenmethoden, in der Darstellung zu kurz gekommen waren. Daß sich das Buch in der Praxis bewährt haben dürfte, geht aus dem Erscheinen einer zweiten Auflage nach relativ kurzer Frist hervor. Der Verfasser hat es dabei unternommen, dieses gründlich umzuarbeiten und durch Aufnahme moderner, auch physikalischer und Mikromethoden wesentlich zu erweitern. Dadurch hat es als Nachschlagewerk zweifellos außerordentlich gewonnen. Bei der Darstellung der physikalischen Methoden, die ziemlich vollständige Berücksichtigung gefunden haben, stellt man fest, daß diese Dinge dem Verfasser fernerliegen; Ref. hat den Eindruck, daß es vielfach einem, mit solchen Methoden nicht von Haus aus vertrauten Chemiker kaum möglich sein dürfte, sich nach den Angaben des Buches ein klares Bild zu machen. Fürs erste hat der Benutzer aber natürlich schon viel davon, wenn er solche Methoden und weitere Literatur überhaupt in dem Buche findet. Für eine neue Auflage dürfte es sich empfehlen, diese Teile in Zusammenarbeit mit einem Physiker oder Physikochemiker darzustellen. Eine ganze Anzahl von Versehen, die beim ersten Durchlesen auffallen, dürften sich auch leicht beseitigen lassen (unter anderem sind z. B. als Bestandteile von Erdöl und Erdgas solche aufgeführt, die nur in Crackprodukten vorkommen, während die für manche Erdöle wesentlichen Aromaten fehlen).

Der Verfasser ist sich darüber im klaren, daß das Buch auch in der zweiten Auflage noch nicht endgültige Gestalt angenommen hat. Durch weiteren Ausbau auf dem einmal beschrittenen Wege könnte sich das Buch wohl zu einem deutschen Standardwerk der Gasanalyse entwickeln, und es ist ihm daher eine dritte Auflage in absehbarer Zeit zu wünschen. *W. Jost.*

E. Kirschbaum, Destillier- und Rektifiziertechnik. Berlin: Julius Springer 1940. IX, 282 S. mit 227 Abbildungen im Text und 5 Tafeln. Geh. 33.— RM.; geb. 34.80 RM.

Dem Titel entsprechend wendet sich die vorliegende Monographie zunächst an den lernenden und den in der Praxis tätigen Ingenieur. Trotzdem nimmt das im engeren Sinne Ingenieurmäßige nur den kleineren Teil des Buches ein, während die allgemeinen Grundlagen der Destillations- und Rektifikationsverfahren den größeren

Teil ausmachen. Im ersten Abschnitt werden die theoretischen Grundlagen besprochen, insbesondere das Gleichgewicht siedender Mehrstoffgemische, der Teilniederschlag von Gemischen (durch welchen im Kondensator eine zusätzliche Trennwirkung erreicht werden kann, die im Sinne einer Einsparung von unter Umständen mehreren Rektifizierböden sich auswirkt), im folgenden Abschnitt die Flüssigkeitstrennung mittels einfacher Destillation. Dann folgen Kapitel über die Rektifiziersäule, den stetig arbeitenden Rektifizierapparat, die Rektifikationsvorgänge im Wärmeinhalts-Konzentrationsdiagramm, die Trennung von Gemischen mit mehr als zwei Bestandteilen. In diesen Kapiteln steht die Theorie der Rektifikation im Vordergrund, jedoch immer in unmittelbarerer Beziehung zur technischen Ausführung und an praktisch durchgerechneten Beispielen erläutert.

Es folgen dann Abschnitte, die sich mit der Arbeitsweise technischer Kolonnen befassen, nämlich: „Bestimmung der Abmessungen der Rektifiziersäule mit Austauschböden, Wirkung von Rektifizierböden", wo (wie übrigens auch in anderen Teilen des Buches), wesentliche Resultate theoretischer und experimenteller Untersuchungen des Verfassers verwertet werden können, „Rektifikation in Füllkörpersäulen", „Ausführung von Einzel- und Zubehörteilen" und schließlich in nur lockerem Zusammenhang mit dem Vorangehenden „Molekulardestillation".

In einem Anhang werden in Tabellen und Kurvenblättern die Gleichgewichtszustände von Zweistoffgemischen zusammengestellt, ferner Verdampfungswärmen, spezifische Wärmen und Molekulargewichte.

Der Verfasser ist durch zahlreiche eigene Untersuchungen auf dem behandelten Gebiete hervorgetreten, und man wird sicher sein dürfen, daß sein Buch in den Kreisen von Chemie-Ingenieuren weiteste Anwendung finden wird. Es wäre aber zu wünschen, daß auch der reine Chemiker sich mehr mit den Fragen der Rektifiziertechnik vertraut machte, wofür das vorliegende Buch sicher eine sehr geeignete Einführung darstellt. *W. Jost.*

Neue Bücher.

Bavink, B.: Ergebnisse und Probleme der Naturwissenschaften. Eine Einführung in die heutige Naturphilosophie. 6. Auflage. XII, 796 Seiten mit 92 Abb. (Leipzig: S. Hirzel 1940.) 15.— RM., Lw. 7.— RM.

Biltz, H. und Biltz, W.: Ausführung quantitativer Analysen. 3. Aufl. XVI, 414 Seiten mit 49 Figuren. (Leipzig: S. Hirzel 1940.) Geb. 19.— RM.

Briegleb, G.: Atome und Ionen. 404 Seiten mit 150 Abb. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. 1940.) 38.50 RM. (= Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Band 2, Abschn. 1 A.)

Die Methoden der Fermentforschung. Herausgegeben von E. Bamann und K. Myrbäck. Lief. 4. 407 Seiten mit 177 Abb. Geh. 40.80 RM. Lief. 5. 560 Seiten mit 123 Abb. Geh. 56.— RM. (Leipzig: Georg Thieme Verlag 1940.)

Eitel, W., Physikalische Chemie der Silikate. 2. Aufl. 826 Seiten mit 653 Abb. (Leipzig: J. A. Barth 1941.) 54.— RM., Lw. 56.70 RM.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. System-Nr. 68 Platin. Teil A, Lieferung 4. (Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1940.) 17.— RM.

Grimsehl-Tomaschek: Lehrbuch der Physik. Band II. 9. Aufl. X, 867 Seiten mit 1209 Abb. (Leipzig: B. G. Teubner 1940.) Geb. 26.— RM.

Hecht, F. und Donau, J., Anorganische Mikrogewichtsanalyse. XVII, 350 Seiten (Wien: Julius Springer 1940.) 27.— RM., Lw. 28.50 RM.

Jahrbuch des Deutschen Chemiewerkers 1941. 4. Jahrgang. XLII, 224 Seiten. (Berlin: Verlag der Deutschen Arbeitsfront.) Geb. 0.90 RM.

Krczil, Fr., Handbuch der Polymerisationstechnik. Bd. 1. XXX, 817 Seiten mit 11 Abb. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. 1940.) 43.— RM., Lw. 45.— RM.

Langenbeck, W., Lehrbuch der organischen Chemie. 2. Aufl. XVI, 537 Seiten mit 5 Abb. (Dresden und Leipzig: Th. Steinkopff 1940.) 15.— RM.

Leiri, F.: Neue Physik auf Grundlage der klassischen. 100 Seiten mit 3 Abb. (Helsinki: Akateeminen Kirjakauppa.) Geh. 4.— RM.

Masing, G.: Grundlagen der Metallkunde in anschaulicher Darstellung. V, 127 Seiten mit 121 Abb. (Berlin: Julius Springer 1940.) 8.70 RM., Lw. 9.60 RM.

Meyer, Kurt H., Die hochpolymeren Verbindungen. XX, 670 Seiten mit 180 Abb. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. 1940.) 38.80 RM., Lw. 40.— RM.

Raub, E.: Die Edelmetalle und ihre Legierungen. VI, 323 Seiten mit 153 Abb. (Berlin: Julius Springer 1940.) 33.— RM., Lw. 34.50 RM.

Remsen-Reihlen: Einleitung in das Studium der Chemie. 11. verbesserte Aufl. XVI, 326 Seiten mit 59 Abb. (Dresden und Leipzig: Th. Steinkopff 1940.) Geb. 10.— RM.

Siebald, K.: Über das Verhalten von Schmierölen in der Kälte. 48 Seiten mit 15 Abb. und 11 Blatt Zahlentafeln. (Berlin: Verlag Gasschutz und Luftschutz Dr. Ebeling Komm.-Ges. 1940.) Geb. 7.60 RM.

Sirk, Hugo, Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker. XII, 268 Seiten mit 126 Abb. (Dresden und Leipzig: Th. Steinkopff 1941.) 12.— RM.

Smith-D'Ans: Einführung in die allgemeine und anorganische Chemie auf elementarer Grundlage. Bearbeitet von J. D'Ans. 8. Aufl. IX, 834 Seiten. (Karlsruhe: G. Braun.) 14.— RM.

VDI Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure, Beihefte Verfahrenstechnik. Folge 1940, Nr. 3 und 4. (Berlin: VDI Verlag G. m. b. H.)

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Über eine neue kristallisierte Stärkefraktion und die Röntgendiagramme der Stärke.

Von

E. Wiegel.

(Mit 10 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 3. 1. 41.)

Es wird eine neue einfache Methode zur Herstellung einer kristallisierten Stärkefraktion mitgeteilt. Die Stärkefraktion erweist sich nach ihrem chemischen und kolloidchemischen Verhalten als kristallisierte Amylose und kann nach der neuen Methode aus verschiedenen natürlichen Stärkearten ohne Molekülabbau isoliert werden. Das Röntgendiagramm der neuen Amylose besteht entsprechend ihrem gut kristallisierten Charakter aus scharfen Interferenzen und ist für Amylose aus verschiedenen Stärkearten, wie Kartoffelstärke, Weizenstärke, Maranthastärke, gleich. Die Amylose zeigt noch zwei weitere, andersartige Röntgendiagramme, eines nach der Retrogradation, ein anderes nach scharfem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur oder trockenem Erhitzen bis zu Temperaturen von 160° C. Bei weiterer Temperatursteigerung auf 180° bis 200° C findet der zu Pyrodextrin führende Hitzeabbau der Amylose statt.

Wie bei zahlreichen anderen hochmolekularen Stoffen, deren Erforschung nach rein chemischen Methoden nur sehr begrenzt möglich ist, hat man auch bei der zu den hochpolymeren Kohlehydraten gehörigen Stärke mehr und mehr physikalisch-kolloidchemische Methoden und insbesondere die Röntgenstrukturanalyse zur Feststellung ihres Aufbaues und irgendwelcher Strukturänderungen mit Erfolg herangezogen. Gerade in dieser Zeitschrift ist in vielen Arbeiten von J. R. Katz und Mitarbeitern über die Röntgendiagramme der Stärke und ihre Abhängigkeit von Herkunft und physikalisch-chemischer Vorgeschichte der betreffenden Stärkepräparate berichtet worden. Die ersten genaueren Angaben über die Röntgendiagramme der verschiedenen Stärkearten stammen von St. v. Náray-Szabó[1]); schon vorher hatten R. O. Herzog und W. Jancke[2]) sowie O. L. Sponsler[3]) verschiedene Stärkearten röntgenographisch untersucht.

Im wesentlichen hat man bei der Röntgenstrukturanalyse der natürlichen Stärkearten abhängig von der pflanzlichen Herkunft drei

[1]) St. v. Náray-Szabó, Liebigs Ann. Chem. **465** (1928) 299. [2]) R. O. Herzog und W. Jancke, Ber. dtsch. chem. Ges. **53** (1920) 2162. [3]) O. L. Sponsler, Amer. J. Bot. **9** (1922) 471.

verschiedene Röntgendiagramme festgestellt und als *A*-, *B*- und *C*-Spektrum[1]) unterschieden. Des weiteren beobachtete J. R. Katz[2]) nach dem Verkleistern der Stärke ein neues Diagramm, das sich auffallenderweise trotz der Verschiedenheit der Röntgenspektren der Ausgangsstärken für alle Stärken als gleich herausstellte, und das er als Verkleisterungs- oder kurz *V*-Spektrum bezeichnete.

Im folgenden soll über neue experimentelle Feststellungen berichtet werden, die im Zusammenhang mit der Auffindung einer neuen kristallisierten Stärkefraktion insbesondere die Entstehung des *V*-Spektrums und sein Verhältnis zum *B*-Spektrum klären. Zunächst seien die Herstellung und Eigenschaften der neuen Stärkefraktion behandelt.

1. Neue einfache Methode zur Herstellung einer kristallisierten Stärkefraktion.

Im Anschluß an frühere kolloidchemische Untersuchungen des Verfassers[3]) über die Warmverkleisterung der Kartoffelstärke wurde gelegentlich der Verwendung von Lösungsmittelgemischen als Verquellungsmittel festgestellt, daß beim Erhitzen von Kartoffelstärke in 30%igem Äthylalkohol ein Teil der Stärke in Lösung geht und sich beim Erkalten offensichtlich in Form von Kristalliten wieder ausscheidet. Hierbei stellt das Äthylalkohol-Wassergemisch von 30 Gew.-% Äthylalkoholgehalt ein Optimum dar, das — wie noch in anderem Zusammenhang ausführlicher dargelegt werden wird — zwecks Isolierung der kristallisierten Fraktion nicht wesentlich über- oder unterschritten werden darf. Praktische Versuchsverhältnisse sind im übrigen folgende:

In einem 1-l-Rundkolben werden 5 g Kartoffelstärke mit 500 cm³ 30%igem wässerigem Äthylalkohol 4 bis 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht und dann das Reaktionsgemisch heiß durch einen Heißwassertrichter filtriert. Beim Abkühlen des zunächst fast wasserklaren Filtrates erhält man ein weißlich trübes Sol, dessen Teilchen durch starke Schlierenbildung beim Bewegen der Flüssigkeit ihren anisotropen, kristallinen Charakter sofort erkennen lassen. Durch Zentrifugieren der Sole kann die kristallisierte Stärke mehr oder weniger vollständig abgeschieden werden. Durch Erhöhung der

[1]) J. R. Katz und Th. B. van Itallie, Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 90.
[2]) J. R. Katz, Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 37. [3]) E. Wiegel, Kolloid-Z. **62** (1933) 310; **74** (1935) 58.

Alkoholkonzentration auf z. B. 45% — mittels Zusatz von hochprozentigem Äthylalkohol — aggregieren sich die Kristallite, so daß die Stärke ausflockt und nunmehr durch nachfolgendes Zentrifugieren eine vollständige Abtrennung vom Lösungs- bzw. Dispergierungsmittel leicht zu erreichen ist. Durch Waschen mit absolutem Alkohol und anschließend mit Äthyläther erhält man nach Verdunsten oder Absaugen der Ätherreste die kristallisierte Stärkefraktion als weiße,

Abb. 1[1]). Kristallisierte Amylose. (1200fach vergrößert. Blättchen von oben gesehen.)

spezifisch leichte Substanz, die durch Erhitzen in 30%igem Äthylalkohol wieder völlig in Lösung geht.

Der kristallisierte Charakter der Substanz offenbart sich neben dem stark schlierenden Charakter der Sole in folgendem:

Unter dem Mikroskop erscheinen die Teilchen auf den ersten Blick nadelförmig, stellen sich aber bei genauerer Beobachtung — wie sich wenigstens im Fall der Kartoffelstärke und Maranthastärke

[1]) Im unteren Teil der Abb. 1 liegen die Kristallite infolge Verdunstung des Dispersionsmittels flach auf dem Boden des Objektträgers auf, so daß die Blättchenform zu erkennen ist; im oberen Teil ist das Dispersionsmittel noch vorhanden, so daß die Blättchen teilweise aufrecht stehen und so von der Seite gesehen den Eindruck von stäbchen- oder nadelförmigen Kristalliten machen.

eindeutig ergab — als sehr dünne runde Blättchen von etwa 4 μ Durchmesser und höchstens 1 μ oder weniger Dicke heraus. In den Abb. 1 und 2 sind solche Kristallite teils von oben (Abb. 1), teils von der Seite gesehen (Abb. 2) als Mikrophotographien wiedergegeben. Infolge der sehr geringen Dicke der Teilchen, die bereits in den kolloiden Dimensionen liegt, sind die Stärkesole sehr beständig. Sie sedimentieren nur langsam, d. h. erst im Laufe von Wochen und Monaten setzen sich die Stärkekristallite mehr und mehr am Boden

Abb. 2. Kristallisierte Amylose. (1200fach vergrößert; von der Seite gesehen.)

des Aufbewahrungsgefäßes ab. Durch Schütteln kann die sedimentierte Stärke meist wieder dispergiert werden. Durch Erhitzen der Stärkesole geht die Stärke auch nach monatelangem Altern der Systeme wieder nahezu wasserklar und beliebig oft in Lösung, um sich beim Erkalten wiederum in Form eines stark schlierenden Soles auszuscheiden. Nach diesem Verhalten handelt es sich ganz klar um eine in verdünntem heißem Äthylalkohol lösliche und beim Erkalten wieder auskristallisierende Stärkefraktion. Der gut kristallisierte Zustand auch der trocknen Substanz geht andererseits aus dem in Abb. 5 abgebildeten, scharflinigen Röntgendiagramm hervor, auf das im übrigen weiter unten näher eingegangen wird.

2. Über den chemischen Charakter der kristallisierten Stärkefraktion.

Zunächst sei die Frage nach dem chemischen Charakter der neuen kristallisierten Stärkefraktion erörtert. Im allgemeinen unterscheidet man nach dem chemischen und kolloidchemischen Verhalten zwei Anteile, die in jeder natürlichen Stärke nebeneinander gefunden werden, die Amylose und das Amylopektin. Zur Trennung der beiden Körper sind verschiedene Methoden angegeben worden. Je nachdem man die eine oder die andere benutzt, erhält man bei der gleichen Ausgangsstärke verschiedene prozentuale Anteile an Amylose bzw. Amylopektin. Nach einer Zusammenstellung von M. Samec[1]) schwankt die Amylopektinausbeute aus Kartoffelstärke nach den verschiedenen Methoden zwischen 17% und 83%; nach einer jüngeren Zusammenstellung des gleichen Verfassers[2]), die nur die neuesten Methoden umfaßt, bewegt sich die Amyloseausbeute aus Kartoffelstärke noch immer zwischen 12% und 22·5% bzw. 56%. Dementsprechend stellen die als Amylose bzw. Amylopektin bezeichneten Fraktionen auch für die gleiche Stärkeart nicht ganz gleiche Körper dar.

Unter Amylose versteht man im allgemeinen die Stärkebestandteile, die in Form fast klarer, wässeriger Sole erhalten werden und neben verschwindend kleinem Reduktionsvermögen eine tiefblaue Jodreaktion zeigen. Das Amylopektin ist die von der Amylose befreite kleistrige, gelartige Restsubstanz, die weitgehend die Hüllsubstanz der Stärkekörner enthält und nur schwierig, meist erst nach tiefer greifenden Veränderungen in Lösung zu bringen ist. Bei Jodüberschuß soll das Amylopektin eine rotviolette bis rote Jodreaktion zeigen.

Die neue kristallisierte Stärkefraktion hat nach ihrem chemischen sowie kolloidchemischen Eigenschaften eindeutig den Charakter einer Amylose. Kocht man nämlich den Alkohol aus der alkoholischen Lösung dieser Stärkefraktion weg, so erhält man ein klares, wässeriges Sol von tiefblauer Jodreaktion und verschwindend kleinem Reduktionsvermögen, d. h. ein System von den Eigenschaften, die für die sogenannte Amylose charakteristisch sind. Inwieweit die nach M. Samec[3]) für Amylose charakteristische Freiheit an chemisch gebundener Phosphorsäure vorliegt, wird bei dem relativ starken

[1]) M. Samec, Kolloidchemie der Stärke (Dresden und Leipzig 1927) S. 35. [2]) Vgl. M. Samec und M. Blinc, Kolloid-Beih. **47** (1938) 379. [3]) M. Samec, loc. cit., Anm. 1, S. 19.

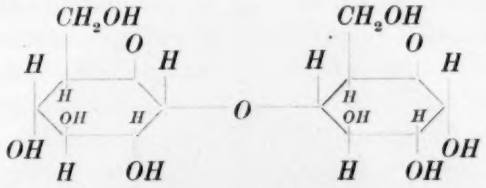
Adsorptionsvermögen dieser Substanzen für Phosphationen erst durch bereits geplante elektrodialytische Reinigungsversuche zu entscheiden sein.

Zu der wichtigen Frage, ob in der neuen kristallisierten Amylose ein abgebautes Stärkemolekül oder ein unverändertes Stärkemolekül vorliegt, d. h. ob die Wirkung des Alkohols im wesentlichen eine chemisch abbauende oder eine physikalisch-chemisch lösende ist, läßt sich folgendes sagen: Daß bei der neuen Methode nicht eine Art Säureabbau durch eine etwaige schwachsaure Reaktion des verdünnten Alkohols die Ursache für die Gewinnung der kristallisierten Produkte ist, konnte durch die Verwendung von Äthylalkohol mit Alkalizusatz bis zur schwachen, aber ausgesprochen alkalischen Reaktion bewiesen werden. Auch in diesem Fall wurde kristallisierte Amylose als schlierendes Sol ausgeschieden. Andererseits ist eine fermentartige hydrolysierende Wirkung des verdünnten Alkohols selbst weder bekannt noch anzunehmen.

Es handelt sich also nicht um einen Abbau der Stärkemoleküle, sondern vielmehr um die erhöhte Löslichkeit bzw. die erhöhte Solvatation von Amylose in einem optimalen Lösungsmittelgemisch, also einen rein physikalisch-kolloidchemischen Vorgang, den man bei Cellulosederivaten und anderen hochmolekularen Substanzen schon lange kennt und technisch weitgehend ausnutzt. Hierfür spricht insbesondere, daß kristallisierte Amylose, wie entsprechende Versuche ergaben, nicht allein mit einem Äthylalkohol-Wassergemisch, sondern auch mit einem optimalen Methylalkohol-Wassergemisch sowie einem optimalen Isopropylalkohol-Wassergemisch aus der Kartoffelstärke isoliert werden kann. Über die Form der mittels Methylalkohol und Isopropylalkohol abgeschiedenen Kristallite sowie deren Röntgenspektren werden wir demnächst gesondert berichten. Für die Wirkung des Alkohols als Lösungsmittelkomponente spricht auch folgende Beobachtung: Setzt man zu einem durch Abdestillieren des Alkohols hergestellten noch heißen, wässerigen Sol der Amylose den Alkohol wieder hinzu, so daß also die 30%ige Alkoholkonzentration wieder hergestellt wird, so scheidet sich die Amylose beim Abkühlen wieder als stark schlierendes Sol kristallisiert aus.

Die lösungsbegünstigende Wirkung des Äthylalkohols wie der anderen Alkohole ist auch theoretisch ohne weiteres einleuchtend, wenn man die chemische Struktur von Gelöstem und Lösungsmittel bedenkt. Als periodisch im Stärkemolekül sich wiederholende Grund-

einheit gilt nach der ziemlich allgemein angenommenen Anschauung von W. N. HAWORTH[1]) die Maltose, d. h. zwei nach dem Maltoseprinzip verknüpfte Glukosereste, wie sie das folgende Formelbild zeigt:



Als solvatisierbare Endgruppen, die also im Fall der Dispergierung bzw. Auflösung der Stärke Lösungsmittelmoleküle anlagern, sind — wie ersichtlich — neben den *OH*-Gruppen insbesondere noch CH_2OH-Gruppen vorhanden. Bei Verwendung von Wasser als Dispergierungsmittel können nur die ersteren maximal solvatisiert werden. In einem optimalen Gemisch von Äthylalkohol $CH_3 \cdot CH_2OH$ und Wasser hingegen können nicht nur die *OH*-Gruppen des Stärkemoleküls durch Anlagerung von Wassermolekülen, sondern auch die CH_2OH-Gruppen als ganzes durch Anlagerung der CH_2OH-Gruppen des Alkohols ein Höchstmaß an Solvatation erreichen, so daß auch theoretisch die besonders günstige Wirkung von Alkohol-Wassergemischen als Lösungsmittel für Stärke verständlich ist.

Aus den vorstehenden Darlegungen ist daher zu schließen, daß die neue Gewinnungsmethode einen rein physikalisch-chemischen Lösungsvorgang darstellt, d. h. daß die neue kristallisierte Stärkefraktion eine nicht abgebaute, kristallisierte Amylose ist. Nachdem bisher keine der nach anderen Verfahren gewonnenen Amylosen in kristallisierter Form erhalten wird, dürfte die neue Amylose als besonders gut definierte Ausgangssubstanz für die Stärkeforschung in verschiedenster Hinsicht von Bedeutung sein.

3. Gewinnung kristallisierter Amylose aus den verschiedensten Stärkearten.

Die kristallisierte Amylose konnte aus allen untersuchten natürlichen Stärkearten, wie Kartoffelstärke, Weizenstärke, Maisstärke, Roggenstärke und Maranthastärke, mittels 30%igen Äthylalkohols isoliert werden, obwohl hier, von der Art des Röntgendiagramms aus betrachtet, verschiedene Stärken vorliegen. Kartoffelstärke zeigt bei-

[1]) W. N. HAWORTH, The Constitution of Sugars. (London 1929.)

spielsweise ein sogenanntes *B*-Spektrum, wie es in Abb. 3 gezeigt ist, Weizen-, Mais- und Roggenstärke ergeben ein sogenanntes *A*-Spektrum entsprechend Abb. 4. Maranthastärke zeigt ein *C*- bzw. *A*-Spektrum.

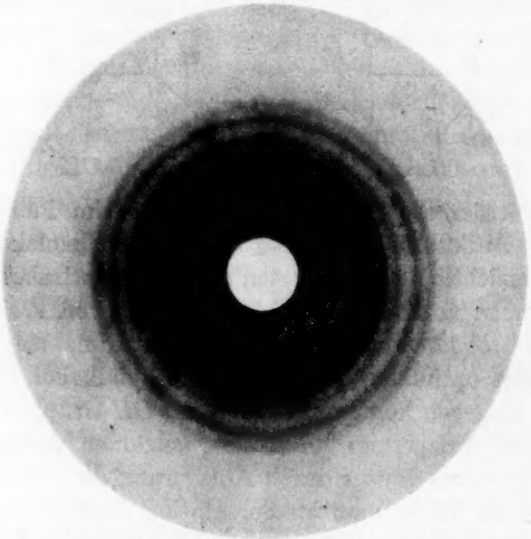


Abb. 3. Natürliche Kartoffelstärke. (*B*-Spektrum.)

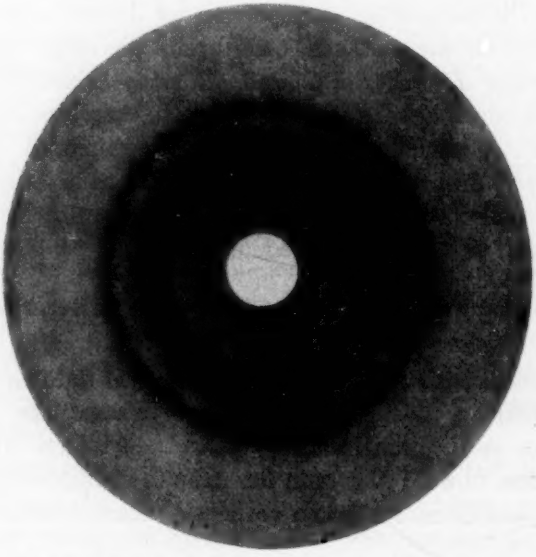


Abb. 4. Natürliche Weizenstärke. (*A*-Spektrum.)

Bei Kartoffelstärke und Maranthastärke ergibt sich die kristallisierte Amylose als schlierendes Sol durch direkte Heißverquellung der nativen Stärke in 30%igem Äthylalkohol. Bei Weizen-, Mais- und Roggenstärke müssen vor der Einwirkung des 30%igen Alkohols geringe Stärkeanteile, die bereits in 40%igem Alkohol löslich sind und die saubere Abscheidung der kristallisierten Amylose aus 30%igem Äthylalkohol stören würden, entfernt werden. Nach Beseitigung dieser Anteile, die noch näher untersucht werden, erhält man auch aus diesen Stärken beim Kochen mit 30%igem Äthylalkohol die kristallisierte Amylose als stark schlierendes Sol mit mikroskopisch deutlich als Kristallite erkennbaren Teilchen.

Die bis jetzt bei Kartoffelstärke erzielte Ausbeute an kristallisierter Amylose beträgt etwa 10%, bezogen auf lufttrockene Ausgangssubstanz. Genauere Angaben über die Menge der gewinnbaren kristallisierten Amylose, auch für die anderen Stärkearten, werden wir an anderer Stelle im Zusammenhang mit den kolloidchemischen Eigenschaften der Systeme mitteilen.

Bei völliger Extraktion der Amylose muß übrigens die Stärkerestsubstanz mit Amylopektin identisch sein, so daß damit auch eine neue Trennungsmethode für Amylose und Amylopektin gegeben wäre. Wie die mikroskopische Betrachtung der extrahierten Stärkereste zeigt, bestehen diese tatsächlich im wesentlichen aus der das Amylopektin im allgemein darstellenden und liefernden Stärkehüllsubstanz.

4. Über Kristallitgröße und Molekülgröße.

Der kristallisierte Charakter der Amylose bedeutet hinsichtlich der Einheitlichkeit der Substanz, daß hier, wenn nicht eine in ihren Molekülen absolut gleiche Substanz, so doch zum mindesten eine polymereinheitliche[1]) Substanz vorliegt, d. h. eine Substanz, deren Makromoleküle in der Größe verschieden sein können, sich aber nach dem gleichen Bauschema aus den gleichen Bauelementen aufbauen. Die relativ geringe Größe der Kristallite dürfte hierbei durch die relativ hohe Molekülgröße bedingt sein. Denn wie H. Hengstenberg[2]) und R. Signer[3]) an Polyoxymethylen-Diacetat zeigen konnten, nehmen bei solchen hochmolekularen Substanzen mit zunehmender Molekülgröße die Dimensionen der sich abscheidenden Kristallite ab, und

[1]) „Polymereinheitlich" vgl. H. Staudinger, Organische Kolloidchemie S. 18.
[2]) H. Hengstenberg, Ann. Physik IV 84 (1927) 245. [3]) R. Signer, Liebigs Ann. Chem. **474** (1929) 187.

zwar wie H. STAUDINGER[1]) ausführt, „einesteils infolge der geringeren Beweglichkeit größerer Moleküle im Vergleich zu kleineren, ferner weil die Kristallkeime, die durch Zusammenlegen von wenigen Molekülen entstehen, infolge der größeren Gitterkräfte um so beständiger sind, je größer die Moleküle sind". Bei sehr großen Molekülen hat man hiernach im allgemeinen mit relativ sehr kleinen Kristalliten zu rechnen. Tatsächlich führten Versuche größere Amylosekristallite zu züchten, nicht zu einer wesentlichen Vergrößerung der Kristallitdimensionen.

Bezüglich der Molekülgröße, die in Kürze bestimmt werden soll, sei hier folgendes bemerkt. Die neue kristallisierte Amylose stellt sicherlich den Stärkeanteil dar, der durch kurze Behandlung von Stärkekleister mit Diastase das gut kristallisierbare sogenannte Amylodextrin nach LINTNER und DÜLL[2]) liefert. Darauf deuten neben der blauen Jodreaktion und dem praktisch verschwindend kleinen Reduktionsvermögen des Amylodextrins insbesondere das gleiche Röntgendiagramm hin (vgl. Abb. 8), sowie der gleiche Habitus der aus verdünntem Alkohol sich ausscheidenden Kristallite. Es handelt sich hier ebenfalls um runde Blättchen, die allerdings bei nicht allzu kurzer Diastasewirkung meist von etwas größeren Dimensionen sind als die Amylosekristallite. Dieses Amylodextrin, das bei vielen Forschern als besonders gut definierte Stärkesubstanz gilt, wurde mehrfach auf sein Molekulargewicht untersucht und folgende Werte festgestellt: Von C. J. LINTNER und G. DÜLL[2]) 17500, von W. BILTZ[3]) 21000, von M. SAMEC[4]) 37000. Da das Amylodextrin durch Einwirkung des stärkeabbauenden Fermentes Diastase erhalten wird, also wahrscheinlich ein niedrigeres Molekulargewicht als die Ausgangssubstanz hat, dürfte die Molekülgröße der kristallisierten Amylose sicherlich über 20000 liegen.

5. Das Röntgendiagramm der Amylose und die bisher beobachteten Röntgenspektren der Stärke.

Als kristallisierte Substanz ist die neue Amylose besonders für die röntgenographische Erforschung der Stärke von Bedeutung. Zunächst sei hier kurz einiges über die bisherigen röntgenographischen Feststellungen mitgeteilt.

[1]) H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen (1932) S. 116. [2]) C. J. LINTNER und G. DÜLL, Ber. dtsch. chem. Ges. **26** (1893) 2533. [3]) W. BILTZ, Z. physik. Chem. **83** (1913) 683. [4]) M. SAMEC, Biochem. Z. **187** (1927) 130.

Röntgt man native Kartoffelstärke, z. B. eingefüllt in eine sehr dünnwandige Glaskapillare, ein sogenanntes KEESOM-Röhrchen, nach dem DEBYE-SCHERRER-Verfahren, und zwar auf eine ebene photographische Platte bzw. auf einen ebenen Film, so erhält man ein Röntgendiagramm, wie es Abb. 3 als eigene Aufnahme zeigt, und das von J. R. KATZ als *B*-Spektrum bezeichnet worden ist. Verkleistert man die Kartoffelstärke durch Erhitzen mit Wasser, so ergibt sich nunmehr beim Röntgen der schnell und mit viel Alkohol ausgefällten Stärke ein anderes Röntgendiagramm, nämlich das sogenannte Verkleisterungs- oder *V*-Spektrum[1]). Läßt man die verkleisterte Stärke, anstatt sie sofort mit Alkohol auszufällen, in wässerigem System steril altern, d. h. retrogradieren, und entwässert erst dann die beim Altern ausgeschiedene Stärkesubstanz mit Alkohol, so zeigt diese nun wieder wie die unverkleisterte Kartoffelstärke ein *B*-Spektrum. Zwischen der Stärke mit *B*-Spektrum und der Stärke mit *V*-Spektrum besteht also die Möglichkeit einer reversiblen Umwandlung.

Als auffallende Tatsache stellte KATZ[2]) weiterhin fest, daß nicht nur Stärken, die im nativen Zustand ein *B*-Spektrum, sondern auch solche, die ein *A*- oder ein *C*-Spektrum zeigen, nach dem Verkleistern und raschen Ausfällen mit viel Alkohol sämtlich ein *V*-Spektrum liefern, nach dem Retrogradieren aber sämtlich ein *B*-Spektrum ergeben. Eine Erklärung für diesen Zusammenhang, die bis jetzt fehlte, ist nunmehr auf Grund des röntgenographischen Verhaltens der kristallisierten Amylose möglich.

Bei den hier und im folgenden wiedergegebenen Röntgendiagrammen handelt es sich stets um eigene Aufnahmen, die wie die KATZschen Röntgenspektren der Stärke nach dem DEBYE-SCHERRER-Verfahren auf einem ebenen Film aufgenommen wurden, und zwar bei einem Präparatabstand von meist 52·0 mm. Als Röntgenstrahlung wurde eine nickelgefilterte Kupfer-$K\alpha$-Strahlung bei 45 kV Röhrenspannung und 15 mA Röhrenstromstärke benutzt. Das Präparat wurde als leicht gepreßtes Stäbchen oder in ein KEESOM-Röhrchen eingebracht bestrahlt. Die Aufnahmedauer bewegte sich zwischen 2 und 4 Stunden.

In Abb. 5 ist das so gewonnene Röntgendiagramm der aus Kartoffelstärke hergestellten, lufttrockenen kristallisierten Amylose,

[1]) J. R. KATZ und L. M. RIENTSMA, Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 70.
[2]) J. R. KATZ und TH. B. VAN ITALLIE, Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 90.

in Abb. 6 das entsprechende Diagramm für kristallisierte Amylose aus Weizenstärke wiedergegeben; lufttrocken bedeutet hierbei, daß die Präparate sich mit Luft von 60 bis 80% Feuchtigkeit im Gleichgewicht

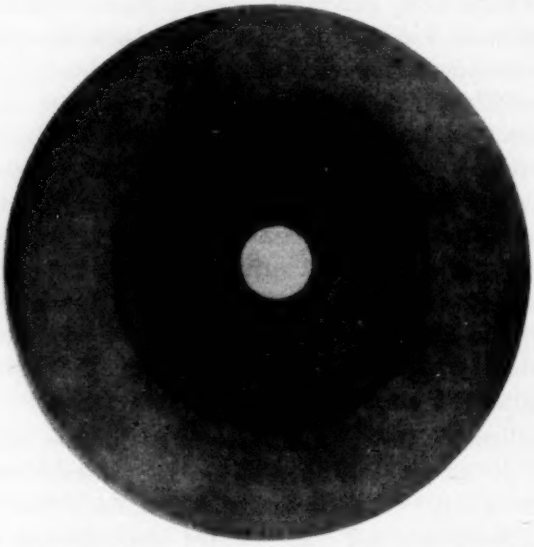


Abb. 5. Lufttrockene, kristallisierte Amylose aus Kartoffelstärke.

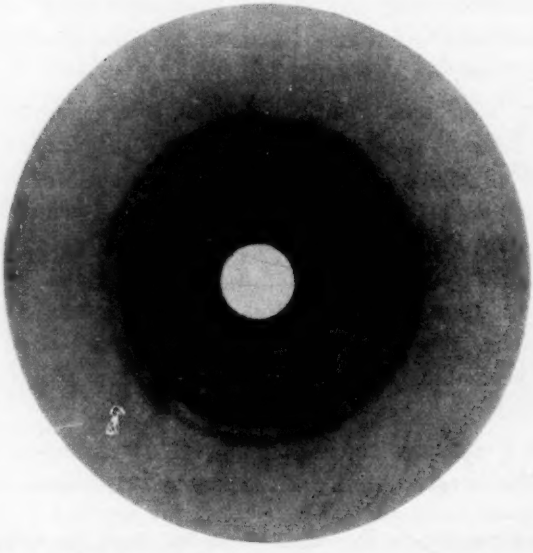


Abb. 6. Lufttrockene, kristallisierte Amylose aus Weizenstärke.

befanden. Das Röntgenspektrum der unveränderten nativen Weizenstärke, ein sogenanntes *A*-Spektrum, zeigt Abb. 4. Wie ersichtlich, kommt in den Diagrammen der Amylose der kristallisierte Charakter in den ausgesprochen scharfen Interferenzringen zum Ausdruck. Der Durchmesser der Ringe *R*, gemessen an der Aufnahme der Kartoffelstärkeamylose, sowie die zugehörigen Netzebenenabstände *d* sind in Tabelle 1 verzeichnet. Das gleiche Diagramm wie Abb. 5 zeigt die kristallisierte Amylose in Solform, d. h. wenn die Kristallite noch in 30%igem Äthylalkohol dispergiert sind. Es wurde dies durch Aufnahme an konzentriertem Sol, das durch Sedimentation erhalten wurde, in KEESOM-Röhrchen festgestellt.

Tabelle 1.

$R_{52{\cdot}0}$ in mm	13·5	23·6	37·4	43·0
$R_{40{\cdot}0}$ berechnet	10·4	18·2	28·8	33·1
d in Å	11·92	6·91	4·48	3·95
Intensität	schw.	st.	mittel	mittel
V-Spektrum von KATZ				
$R_{40{\cdot}0}$	10·7	17·8	28·8	33·4

Vergleicht man nun die Amylosediagramme mit den bisher gefundenen Röntgenspektren, so fällt deren Gleichheit mit dem sogenannten Verkleisterungsspektrum auf, wenigstens wenn man die besten der von KATZ reproduzierten *V*-Spektren betrachtet. In diesen Fällen handelt es sich allerdings bereits um Stärkepräparate, die wie die auf 155° C in Lösung erhitzte Kartoffelstärke[1]) oder das durch Säureabbau erhaltene Amylodextrin nach W. NÄGELI[2]) durch die Vorbehandlung eine gewisse chemische Veränderung gegenüber der nativen Stärke erfahren haben. Die *V*-Spektren der lediglich der gewöhnlichen Verkleisterung unterworfenen Stärke sind weniger scharf, d. h. zeigen mehr oder weniger verschwommene Interferenzkreise. Immerhin vergleicht man die von KATZ für einen Präparatabstand von 40 mm angegebenen Ringdurchmesser der *V*-Spektren, wie sie in der letzten Spalte der Tabelle 1 für eine auf 155° C in Lösung erhitzte Stärke verzeichnet sind, mit den auf diesen Präparatabstand umgerechneten Werten der Amylosediagramme, so ergibt sich praktisch die Identität der beiden Diagramme. Es ist daraus zu schließen, daß das sogenannte *V*-Spektrum im wesentlichen durch einen in den

[1]) Vgl. M. SAMEC und J. R. KATZ, Z. physik. Chem. (A) **158** (1932) 330.
[2]) W. NÄGELI, Beiträge zur Kenntnis der Stärkegruppe. Leipzig 1874.

betreffenden Präparaten vorhandenen Anteil an kristallisierter Amylose verursacht wird, denn das Röntgendiagramm des nach der neuen Methode von der Amylose weitgehend befreiten Stärkerestes, der ja bei Gesamtstärkepräparaten auch einen Beitrag zum Röntgendiagramm liefert, zeigt nur zwei mehr oder weniger verschwommene Interferenzringe, die aber bestimmten Interferenzen des *B*-Spektrums entsprechen dürften.

Es erhebt sich hiernach ohne weiteres die Frage, auf die hier zur Kennzeichnung des problematischen Charakters der sogenannten Verkleisterungsspektren von J. R. Katz eingegangen sei, inwieweit nämlich dieses Röntgenspektrum erst durch die nach dem Verkleisterungsprozeß vorgenommene Präparierung der Substanz für die Röntgenaufnahme bedingt ist. Denn in den meisten Fällen wurde den Stärkepräparaten sofort nach der Verkleisterung, um das Auftreten eines amorphen Wasserringes im Röntgendiagramm zu verhindern und die im wässerigen System stattfindene Retrogradation auszuschalten, als Wasserentziehungsmittel Äthylalkohol in 20fachem Überschuß zugesetzt. Nachdem aber oben gezeigt wurde, daß bei Zusatz von Äthylalkohol zu wässerigen Lösungen der Amylose diese bei 30%iger Alkoholkonzentration sich gut kristallisiert ausscheidet und andererseits bei dem Alkoholzusatz nach der Katzschen Vorbehandlung dieses Stadium stets durchlaufen wird, ist zu fragen, ob in allen diesen Fällen bereits vor dem Alkoholzusatz überhaupt die dem *V*-Spektrum zugrunde liegende kristallisierte Substanz schon gebildet war, oder ob sie und damit das gesamte Verkleisterungsspektrum erst durch den Alkoholzusatz entsteht.

Es ist diese Frage deshalb von Wichtigkeit, weil Katz das Verkleisterungsspektrum in vielen Veröffentlichungen als Argument für das Vorhandensein einer zweiten, bei höherer Temperatur stabilen Stärkemodifikation herangezogen und in diesem Sinne zu weiteren Schlußfolgerungen über ein chemisch-technologisches Problem, nämlich die Ursachen des Altbackenwerdens des Brotes[1]), benutzt hat.

Daß „in manchen Fällen" das sogenannte Verkleisterungsspektrum nicht durch Verkleisterung der Stärke, sondern durch die Entwässerung mittels Alkohol entsteht, wurde von Katz[1]) und Mitarbeitern im späteren Verlauf ihrer Arbeiten bereits erkannt und

[1]) Vgl. hierzu J. R. Katz, Die Röntgenspektrographie als Untersuchungsmethode. Berlin und Wien 1934, S. 137 bzw. S. 136.

erwähnt. Nach den hier mitgeteilten neuen experimentellen Ergebnissen dürfte es allerdings so sein, daß nicht nur „in manchen Fällen", sondern wahrscheinlich in den meisten, wenn nicht in allen Fällen, wo KATZ das *V*-Spektrum nach Entwässerung der betreffenden Präparate mit Alkohol erhielt, dieses Spektrum lediglich durch den Alkoholzusatz entstand. Bei Kartoffel- und Maranthastärke ist dies sicherlich in allen Fällen so, wie aus der XIV. Mitteilung von J. R. KATZ und J. C. DERKSEN[1]) hervorgeht, denn die Versuche, bei diesen Stärken ein Verkleisterungsspektrum auch ohne Entwässerung mit Alkohol zu erhalten, führten zu einem negativen Ergebnis. Auch bei den anderen Stärken, wie Weizen- und anderen Gramineen-Stärken, wurde in allen Fällen, wo die Verkleisterung mit einem größeren Quantum Wasser vorgenommen wurde, als es dem Verhältnis Stärke: Wasser = 1:2 entspricht, ohne Entwässerung mit Alkohol nicht ein Verkleisterungsspektrum, sondern ein amorphes Spektrum erhalten. Danach sind die Fälle, wo Stärke ein eigentliches Verkleisterungsspektrum zeigen soll, bereits außerordentlich eingeschränkt. Von den in einer Tabelle von KATZ[2]) verzeichneten Vermessungen von sieben *V*-Spektren sind z. B. sechs Spektren keine Verkleisterungsspektren, sondern lediglich durch den Alkoholzusatz bedingt. Die noch verbleibenden Fälle, wo nach KATZ sicher das eigentliche Verkleisterungsspektrum auftreten soll, sind warmverkleisterte Weizen- oder andere Gramineen-Stärken mit einem Stärke-Wasser-Verhältnis von 1:1 sowie frische Weizen- oder Roggenbrotkrume. Indessen ist aus den entsprechenden von KATZ veröffentlichten Röntgendiagrammen leider nicht zu entnehmen, inwieweit diese den Charakter eines Kristallspektrums haben, und weiterhin, inwieweit ein solches Diagramm mit dem Diagramm der aus 30%igem Alkohol kristallisierten Amylose identisch ist, da die abgebildeten KATZschen Diagramme nur ziemlich verschwommene, breite Interferenzringe zeigen, die aber laut Anmerkung von KATZ[3]) im Negativ „erheblich schmäler" sein sollen.

Die Existenz eines eigentlichen Verkleisterungsspektrums erscheint uns daher nach Wegfall der vielen mit Alkohol erhaltenen sogenannten Verkleisterungsspektren als wenig gesichert und einer Nachprüfung dringend bedürftig.

[1]) J. R. KATZ und J. C. DERKSEN, Z. physik. Chem. (A) **167** (1933) 129.
[2]) J. R. KATZ und J. C. DERKSEN, Z. physik. Chem. (A) **158** (1932) 345.
[3]) J. R. KATZ, Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 46.

Wenn nach J. R. Katz alle Stärken nach dem Verkleistern bei anschließendem Entwässern mit Alkohol ein gleiches Röntgenspektrum zeigen, so dürfte die Erklärung die sein, daß in allen diesen nativen Stärken, wie wir in mehreren Fällen präparativ feststellen konnten, kristallisierende Amylose vorhanden ist. Die Gleichheit der Röntgendiagramme dieser kristallisierten Amylosen konnte für Amylose aus Kartoffelstärke und Weizenstärke wie aus den Abb. 5 und 6 ersichtlich, sowie auch für Amylose aus Maranthastärke bereits eindeutig bewiesen werden. Die Amylosen aus anderen Stärkearten sollen in Kürze gleichfalls röntgenographisch untersucht werden.

Nun ergibt die kristallisierte Amylose beim Retrogradieren ein *B*-Spektrum, wie wir es von einem solchen Präparat in Abb. 7 wiedergeben. Bei entsprechend gleichem Verhalten der kristallisierten Amylosen der anderen Stärkearten würde danach der Amylosegehalt dieser Stärkearten bereits erklären, warum nach den Feststellungen von J. R. Katz[1]) alle Stärken nach der Retrogradation ein *B*-Spektrum liefern. Bei Gesamtstärkepräparaten von Stärkearten, die bereits im nativen Zustand ein *B*-Spektrum zeigen, dürfte allerdings auch der Amylopektinanteil für das Wiederauftreten des *B*-Spektrums beim Retrogradieren mitverantwortlich sein.

Es sei schließlich in diesem Zusammenhang noch das Röntgendiagramm des aus Alkohol auskristallisierten Amylodextrins nach Lintner und Düll[2]), auf das bereits Bezug genommen wurde, wiedergegeben. Wie ersichtlich, entspricht das Diagramm trotz des wahrscheinlich niedrigeren Molekulargewichts noch ganz dem Diagramm der unabgebauten, aus 30%igem Alkohol kristallisierten Amylose.

6. Veränderung des Röntgendiagramms der kristallisierten Amylose beim Trocknen.

Ein besonders bemerkenswertes Verhalten zeigt die aus 30%igem Äthylalkohol kristallisierte Amylose — untersucht in Form der Kartoffelstärkeamylose — bei scharfem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur sowie beim trocknen Erhitzen bis zu Temperaturen von 160° C. Man beobachtet hierbei nämlich, daß das Röntgendiagramm der ursprünglich lufttrockenen Substanz in ein anderes, gleichfalls scharfliniges Diagramm übergeht, das die Abb. 9 zeigt.

[1]) J. R. Katz und Th. B. van Itallie, Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 90.
[2]) C. I. Lintner und G. Düll, loc. cit., S. 146, Anm. 2.

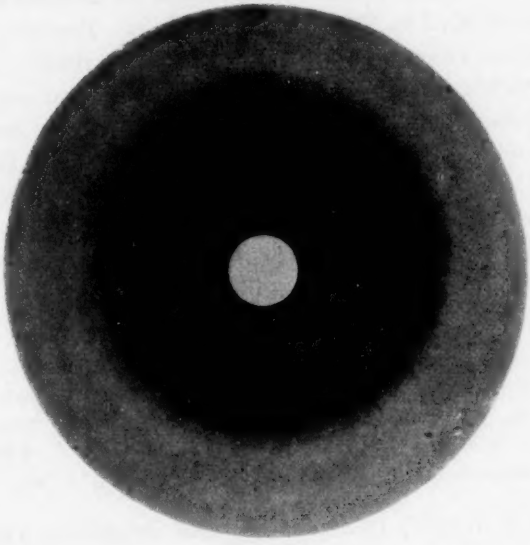


Abb. 7. Retrogradierte Amylose aus Kartoffelstärke.

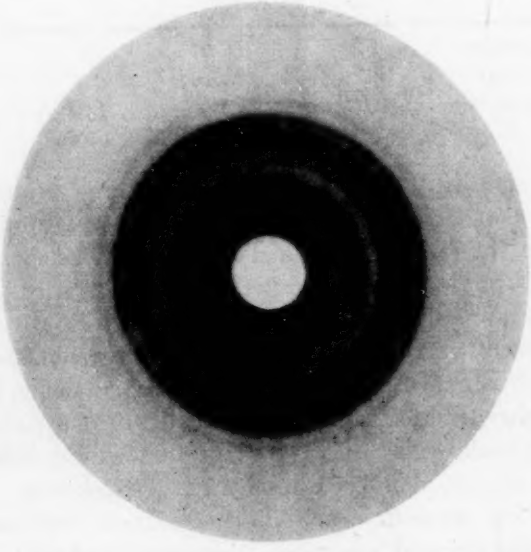


Abb. 8. Amylodextrin nach LINTNER und DÜLL.

Die Durchmesser der Interferenzringe sowie die entsprechenden Netzebenenabstände sind in Tabelle 2 verzeichnet. Bezogen auf das zuerst vorhandene Diagramm ist die Veränderung derart, daß sich der zweite und dritte Interferenzring etwas nach außen verschiebt und der vierte äußerste Ring verschwindet, während der erste, innerste Ring ebenso wie der dritte Ring an Intensität zunimmt. Die Zwischenstadien, die vor Erreichung des Endzustandes beobachtet werden können, sind dadurch gekennzeichnet, daß der zweite und dritte Ring eine Ringverbreiterung zeigen bei gleichzeitiger allmählicher Intensitätsabnahme des vierten äußersten Ringes.

Tabelle 2.

$R_{52{\cdot}0}$ in mm	14·0	24·6	38·8
$R_{40{\cdot}0}$ berechnet	10·8	18·9	29·8
d in Å	11·49	6·66	4·34
Intensität	st.	st.	st.

Auch J. R. Katz[1]) beobachtete beim intensiven Trocknen von Stärkepräparaten mit *V*-Spektrum ein neues Diagramm, das er *VT*-Diagramm nannte, und dessen Daten in Tabelle 3 zusammengestellt sind.

Tabelle 3.

Interferenz	*a*	*b*	*c*	*d*
Intensität	schw.	st.	st.	st.
$R_{40{\cdot}0}$ in mm	10·0	19·0	24·2	29·5
d in Å	12·3	6·62	5·26	4·39

Wie ersichtlich, entsprechen die von ihm gefundenen Interferenzen *a*, *b* und *d* dem Diagramm der trocken erhitzten Amylose, während die Interferenz c durch die bei den Katzschen Präparaten anwesenden Amylopektinbestandteile verursacht wird. Im übrigen erhielt Katz nur sehr verschwommene derartige Röntgendiagramme, denn er sagt selbst: „Die Ringe des *VT*-Spektrums sind etwas schwierig zu vermessen wegen der diffusen Schwärzung zwischen *b*, *c* und *d*." Daß aber seine Interferenzen *a*, *b* und *d* durch den Gehalt der Präparate an kristallisierter Amylose verursacht wurde, geht aus seiner Bemerkung hervor, daß bei „unscharfem *V*-Spektrum, das wie ein amorpher Ring aussieht, auch die getrocknete Substanz ein verwaschenes, anscheinend amorphes Diagramm" aufweist, „indem der

[1]) J. R. Katz und J. C. Derksen, Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 107.

Abb. 9. Intensiv getrocknete, wasserfreie Amylose aus Kartoffelstärke.

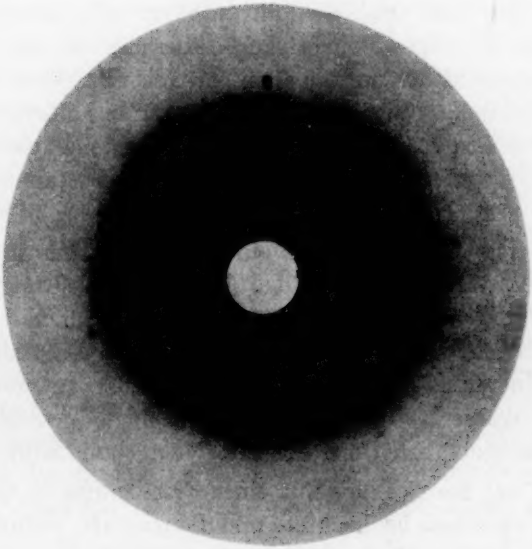


Abb. 10. Auf 200° C erhitzte Kartoffelstärkeamylose = Pyrodextrin.

ganze Raum, der sonst von den drei Ringen eingenommen ist, diffus geschwärzt ist". Wenn also auch das Röntgendiagramm der absolut trockenen Amylose nicht mit dem sogenannten *VT*-Spektrum von KATZ identisch ist, so dürfte doch dieses KATZsche Diagramm weiter nichts als ein durch störende Nebeneffekte verdecktes Diagramm der trockenen Amylose sein.

Die chemische Ursache für das Auftreten des neuen Spektrums ist äußerlich betrachtet, wie beim KATZschen *VT*-Spektrum, die Abgabe von Wasser. Die hier mögliche Frage, ob unter Umständen Äthylalkohol ebenso wie bei der verwandten Diamylose[1]) von SCHARDINGER am Aufbau der aus dem 30%igen Alkohol kristallisierten Amylose beteiligt ist und beim Trocknen oder trockenen Erhitzen weggeht, kann insoweit verneint werden, als beobachtet wurde, daß die getrocknete Substanz nach Aufnahme von Wasser aus der Luft wieder das ursprüngliche Diagramm der lufttrockenen Amylose zeigt, was übrigens KATZ an seinen Substanzen mit *VT*-Spektrum in entsprechend gleicher Weise feststellte. Hierbei erweist sich die intensiv getrocknete Substanz nicht als sehr hygroskopisch, denn das neue Diagramm kann unmittelbar anschließend an das Trocknen in den ersten 2 bis 3 Stunden ohne besonderen Schutz vor Feuchtigkeitszutritt aus der Luft praktisch unverändert aufgenommen werden. Erst nach 24 stündiger Feuchtigkeitsaufnahme aus der Luft ergibt sich das Diagramm der ursprünglich lufttrockenen bzw. luftfeuchten Ausgangssubstanz. Umgekehrt erhält man besonders schnell das Diagramm der absolut trockenen Substanz, wenn man die lufttrockene Amylose, im Trockenschrank kurze Zeit, z. B. 1 Stunde, auf 160° C erhitzt.

Der reversible Übergang des einen Kristallgitters in ein anderes definiertes Kristallgitter zeigt, daß bei der aus 30%igem Alkohol kristallisierten Amylose das durch Trocknen entziehbare Wasser offenbar nicht ein wesentliches Element für den Bestand der gittermäßig geordneten Stärkesubstanz ist, daß aber andererseits dieses abspaltbare Wasser — wenigstens zum Teil — geordnet, d. h. in stöchiometrischem Verhältnis, ins Gitter eingebaut wird.

Danach hat man es hier mit einer Erscheinung zu tun, die man bei Cellulose mehrfach beobachtete und die man als „permutoide Quel-

[1]) H. PRINGSHEIM, A. WEIDINGER und H. SALLENTIEN. Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 2117.

lung" bezeichnet. Im übrigen ist ein ähnliches Verhalten des Polysaccharids Inulin bekannt, bei dem gleichfalls sein im lufttrockenen Zustand scharfliniges Röntgendiagramm bei intensivem Trocknen in ein anderes scharfliniges Röntgendiagramm übergeht; als Ursache dieser Veränderung wird von J. R. Katz[1]) eventuell auch eine permutoide Quellung angenommen.

Im übrigen ist es auffallend, daß die Amylose ein noch bis zu Temperaturen von 160° C sehr stabiles Gitter eingeht, denn auch nach mehrstündigem Erhitzen auf 160° C ergibt sich unverändert das Röntgendiagramm der absolut trockenen Amylose, während andererseits nach Versuchen von Katz und Weidinger[2]) beim Erhitzen von nativer Kartoffelstärke schon bei 140° C eine Substanz vorliegt, deren Röntgendiagramm nur noch aus einem schwarzen, diffusen Ring besteht. Trotz der so im letzteren Fall dokumentierten Zerstörung der kristallisierten Ordnung — was an sich durch die gewachsene Struktur der Stärkekörner und die Anwesenheit des Amylopektins bedingt sein kann — ist aber, wie aus der gleichen Arbeit von Katz und Weidinger hervorgeht, auch bei der natürlichen Kartoffelstärke bis zu Temperaturen von 160° C eine gewisse Stabilität der Stärkesubstanz vorhanden. Denn während die Kartoffelstärke bei Temperaturen über 160° C, mit der Temperatur schnell ansteigend, in die lösliche Form übergeht und bei 180° C nach $2^1/_2$-stündigem Erhitzen bereits über 90% löslich geworden ist, bleibt bis zur Temperatur von etwa 160° über 90% in dieser Hinsicht unverändert erhalten. Diese für die Technik der Dextrinfabrikation wichtige Tatsache dürfte nach den hier mitgeteilten Versuchsergebnissen möglicherweise damit zusammenhängen, daß die Amylose noch bis zu Temperaturen von 160° C eine neue stabile Form einzugehen vermag.

Beim Erhitzen der kristallisierten Amylose auf Temperaturen über 160° C bleibt das Diagramm der absolut trockenen Substanz noch bis 180° C mehr oder weniger erhalten, um bei 180° bis 200° C in ein Diagramm mit einem amorphen Ring überzugehen, wie es die Abb. 10 zeigt. Bei diesen Temperaturen von 180° bis 200° C setzt unter mehr oder weniger schneller Bräunung der Präparate die Bildung von sogenanntem Pyrodextrin ein, wobei die blaue Jodreaktion allmählich verschwindet und ein merkliches Reduktionsvermögen auftritt.

[1]) J. R. Katz, Die Röntgenspektrographie als Untersuchungsmethode. Berlin und Leipzig 1934, S. 224. [2]) J. R. Katz und A. Weidinger, Z. physik. Chem. (A) **184** (1939) 100.

7. Über die chemischen Ursachen der verschiedenen Röntgendiagramme der Amylose.

Im Laufe dieser Arbeit wurde im Zusammenhang mit der neuen Gewinnungsmethode für kristallisierte Amylose gezeigt, daß die Amylose je nach den bei der Ausscheidung bzw. Bildung bestehenden physikalisch-chemischen Bedingungen drei verschiedene Röntgendiagramme zeigen kann:

I. Das Röntgendiagramm, das sich beim Ausscheiden aus rein wässerigem System, also bei der Retrogradation, ergibt und dem sogenannten *B*-Spektrum entspricht (entsprechend Abb. 7).

II. Das Röntgendiagramm, das die Amylose beim Auskristallisieren aus 30%igem Äthylalkohol zeigt, und das mit dem sogenannten *V*-Spektrum übereinstimmt (entsprechend Abb. 5 und 6).

III. Das Röntgendiagramm, das die Amylose nach intensivem Trocknen oder trockenem Erhitzen bis zu Temperaturen von 160° C aufweist (entsprechend Abb. 9).

Bezüglich der chemischen Unterschiede der drei durch ihr Röntgendiagramm zu unterscheidenden Amylosen ist folgendes zu sagen. Die sich aus wässerigem System abscheidende Amylose mit *B*-Spektrum dürfte eine Amylose mit Kristallwasser sein. Die dritte, durch Trocknen oder trocknes Erhitzen erhaltene Form ist, wie die Elementaranalyse zeigt, eine wasserfreie Amylose von der Formel $(C_6H_{10}O_5)_x$. Denn die Verbrennung der unmittelbar vorher 16 Stunden bei 105° C getrockneten Substanz ergab als Mittelwert von vier Bestimmungen

einen C-Gehalt = 44·1%,
„ H_2O-Gehalt = 55·1%,

während die der Formel $(C_6H_{10}O_5)_x$ entsprechenden theoretischen Werte für den C-Gehalt 44·4%, für den H_2O-Gehalt 55·6% betragen. Nach dieser praktischen Identität der theoretischen und analytisch bestimmten Werte ist es sicher, daß die aus 30%igem, wässerigem Äthylalkohol auskristallisierte und getrocknete Amylose chemisch als wasserfreie Amylose von der Formel $(C_6H_{10}O_5)_x$ zu betrachten ist. Das Röntgendiagramm III, das in Abb. 9 reproduziert ist, kommt also der wasserfreien Amylose zu. Andererseits stellt hiernach die aus 30%igem Alkohol auskristallisierte Amylose in Solform oder im lufttrockenen, d. h. luftfeuchten Zustand, für die das in den Abb. 5 und 6 wiedergegebene Röntgendiagramm II charakte-

ristisch ist, gleichfalls eine wasserhaltige Amylose dar, möglicherweise von anderer Modifikation oder geringerem Wassergehalt als die aus rein wässerigem System sich abscheidende Amylose (mit dem für sie charakteristischen Röntgendiagramm I (vgl. Abb. 7).

Die Feststellung, daß in der neuen aus 30%igem Alkohol kristallisierten Amylose nach der Trocknung eine wasserfreie Amylose vorliegt, ist im übrigen für die Röntgenstrukturanalyse der Stärke auch insoweit von Bedeutung, als sie zeigt, daß die von K. H. Meyer und H. Mark[1]) vertretene und viel verbreitete Anschauung[2]), daß das Debye-Scherrer-Diagramm der Stärke, d. h. das Auftreten eines typischen Kristallspektrums stets an die Anwesenheit von Kristallwasser geknüpft ist, hier nicht zutrifft und daß dementsprechend diese Anschauung nur beschränkte Gültigkeit haben kann.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat durch Überlassung von apparativen Hilfsmitteln in dankenswerter Weise diese Untersuchungen unterstützt. Für verständnisvolle und geschickte Mitarbeit, insbesondere bei der Durchführung der Elementaranalysen, bin ich dem technischen Angestellten W. Schicht zu Dank verpflichtet.

[1]) K. H. Meyer und H. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe. Leipzig 1930, S. 214. [2]) Vgl. z. B. A. v. Buzagh, Kolloidik. Dresden und Leipzig 1936, S. 136.

Charlottenburg, Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Einige potentiometrische Messungen zur Bestimmung der Komplexionen in Cadmiumsalzlösungen.

Von

Ido Leden.

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 24. 1. 41.)

1. EMK einiger Ketten folgender Art sind nach einer näher beschriebenen, potentiometrischen Methode gemessen:

	Chinhydron (fest)		x mol. $Cd(ClO_4)_2$	
Au	2·99 mol. $NaClO_4$	3 mol. $NaClO_4$	$(3-3x-y)$ mol. $NaClO_4$	$Cd(Hg)$,
	0·01 mol. $HClO_4$		y mol. NaA	

wo A gleich Cl, Br, J, SCN, NO_3 und SO_4 ist.

2. Aus den Messungen sind die Komplexe berechnet, die in den untersuchten Lösungen gebildet werden, wobei folgende gefunden worden sind: $CdCl^+$, $CdCl_2$, $CdCl_3^-$; $CdBr^+$, $CdBr_2$, $CdBr_3^-$, $CdBr_4^{2-}$; CdJ^+, CdJ_2, CdJ_3^-, CdJ_4^{2-}; $CdSCN^+$, $Cd(SCN)_2$, $Cd(SCN)_3^-$; $CdNO_3^+$ und $CdSO_4$. In den Bromidlösungen findet sich wahrscheinlich auch $Cd_2Br_3^+$. Die Sulfatlösungen halten andere Komplexe als $CdSO_4$, darunter auch solche mit zwei oder mehr Cadmiumatomen.

3. Die Konzentrationen der verschiedenen Ionen sind als Funktion der Anionenkonzentrationen in Diagrammen aufgezeichnet, wo auch Hilfskurven (ν) gezeichnet sind, woraus man die Anionenkonzentration $[A^-]$ berechnen kann, wenn man den Gehalt von sämtlichem Cadmium (x) und sämtlichem Anion (y) in der Lösung kennt.

4. Zur Aufzeichnung dieser Zusammensetzungsdiagramme sind die Konstanten β_1 bis β_4 berechnet. β_1 bis β_4 sind die Beständigkeitskonstanten für die Dissoziation der Komplexe in 3 mol. $NaClO_4$ gemäß der Formel: $CdA_n \rightleftarrows Cd^{2+} + nA^-$

5. Einige Umstände werden erörtert, die geeignet sind, den Unterschied zwischen diesen β_i-Werten und den in der Literatur gefundenen zu erklären.

Cadmiumsalzlösungen sind häufig und nach mehreren Methoden untersucht worden, aber weil die verschiedenen Verfasser ziemlich ungleiche Resultate erhalten haben über die Komplexe, die sich in einer Cadmiumsalzlösung finden (siehe Tabelle 8), kann das Problem noch nicht als gelöst angesehen werden. Diese Untersuchung will ein Beitrag zur Lösung des Problems sein und ist als eine Art potentiometrischer Titrierung durchgeführt. Um die Schwierigkeiten, die fortwährend die unbekannten oder wenigstens sehr schwer zu berechnenden Aktivitätsverhältnisse bei solchen Messungen ausmachen, zu vermeiden, werden sämtliche Titrierungen in Gegenwart eines

großen Überschusses von Neutralsalz (etwa 3 mol. $NaClO_4$) folgenderweise ausgeführt.

Ketten der Form:

Au	Chinhydron (fest) 0·01 mol. $HClO_4$ 2·99 mol. $NaClO_4$	3 mol. $NaClO_4$	x mol. $Cd(ClO_4)_2$ y mol. NaA $(3-3x-y)$ mol. $NaClO_4$	$Cd(Hg)$

werden bei 25° C gemessen. A gleich Cl, Br, J, SCN, NO_3 und SO_4.

Aus den Messungen werden nach einer näher beschriebenen Methode die Konzentrationen der Komplexe zwischen Cadmium- und A-Ion berechnet. Die Resultate dieser Rechnungen werden graphisch in sogenannten Zusammensetzungsdiagrammen dargestellt, woraus man bei jeder Konzentration der Anionen A ($0<[A^-]<0{\cdot}6$ Mol/l) die Konzentrationen $[CdA_n]$ sämtlicher Komplexe ablesen kann. Um die Konzentration $[A^-]$ aus der zugesetzten Gesamtmenge, y Mol/l, berechnen zu können, wird eine Hilfsfunktion ν berechnet und im Diagramm eingezeichnet.

Die Resultate gelten natürlich quantitativ nur für Cadmiumsalzlösungen mit der Ionenstärke 3 (eigentlich nur in 3 mol. $NaClO_4$) aber dürften qualitativ für jede Cadmiumsalzlösung richtig sein.

Meßmethodik und Berechnungsmethoden.

Als Kompensationsapparat wurde „Students Potentiometer" von der Firma Leeds-Northrup mit einem Galvanometer von der Empfindlichkeit 0·02 mA/mm angewandt. Der Apparat erlaubte eine Meßgenauigkeit von 0·1 mV und wurde mit dieser Genauigkeit gegen einen größeren Apparat (O. Wolff, Berlin) kalibriert, wobei keine Abweichungen beobachtet werden konnten. Normalelement war ein Weston-Element, das mit einem Standard-Weston-Element von F. Köhler verglichen wurde, wobei seine EMK zu 1018·6 mV bestimmt wurde.

Das Halbelement links in der obigen Kette war überall Bezugselektrode. Das Chinhydron wurde nach Biilman und Lund[1]) hergestellt. Die Au-Elektrode bestand aus einem vergoldenen Platinblech. Die Bezugselektrode konnte ein konstantes Potential einen ganzen Tag beibehalten und wurde leicht mit einer Genauigkeit von 0·1 mV reproduziert. Ein Ostwaldsches Elektrodengefäß ohne Hahn wurde zu diesem Halbelement benutzt.

[1]) E. Biilman und H. Lund, Ann. Chim. (9) **16** (1921) 339.

Das Cadmiumamalgam war etwa 10%ig und wurde durch Auflösung von zinkfreiem Cadmiummetall z. A. in möglichst reinem Quecksilber in gelinder Wärme hergestellt, wonach es unter trockener Stickstoffatmosphäre aufbewahrt wurde. Mit Anwendung dieses halbfesten Amalgams als Elektrode konnten die Messungen in der Form einer potentiometrischen Titrierung nach folgender Methodik (vgl. z. B. RILEY[1])) ausgeführt werden. In die Mündung des Hahnrohres eines gut getrockneten, etwa 50 cm³ fassenden Wasserstoffelektrodengefäßes wurde ein Baumwollstöpsel hineingesteckt, wonach das ganze Rohr von außen mit Zwischenelektrolyt (3 mol. Natriumperchloratlösung) gefüllt wurde. In das Elektrodengefäß wurde danach genau 10 cm³ Cadmiumperchloratlösung bekannter Konzentration und mit einem Gehalt von soviel Natriumperchlorat, daß die Ionenstärke der Lösung 3 wird, hineinpipettiert. Das Elektrodengefäß wurde in den Thermostaten (25° C) hineingehängt und Wasserstoff wurde eingeleitet. Wenn die Luft ausgetrieben worden war, wurde ein wenig Amalgam auf den Boden des Elektrodengefäßes gelegt, wonach das Halbelement fertig zur Messung gegen die Bezugselektrode war. Zwischenleitung war ein Reagenzrohr mit 3 mol. Natriumperchloratlösung. Durch Umrühren im Amalgam mit dem in einem Glasrohre eingeschmolzenen Zuleitungsdraht aus Platin konnte die Potentialeinstellung soviel beschleunigt werden, daß sie in 1 bis 2 Minuten beendet war. Während der ganzen Meßreihe wurde Wasserstoff eingeleitet, um den Luftsauerstoff fernzuhalten und eine gute Rührung zu bewirken.

Die zu benutzende Titerlösung wurde durch Mischung von drei Stammlösungen hergestellt, nämlich einer molaren Lösung von $Cd(ClO_4)_2$, einer 3 mol. Lösung von NaA und einer 3 mol. Lösung von $NaClO_4$. Die Stammlösungen wurden mit Pipetten und Meßkolben so gemischt, daß die Titerlösung denselben Cadmiumgehalt (x Mol/l) wie die Lösung im Elektrodengefäße erhielt und 1 mol. hinsichtlich des Salzes NaA wurde. Weil sämtliche Stammlösungen die Ionenstärke 3 hatten, erhielt auch die Titerlösung dieselbe Ionenstärke, von den kleinen Störungen abgesehen, die von der Komplexbildung zwischen Cd- und A-Ion verursacht wurden. Aus der Zusammensetzung der Titerlösung geht hervor, daß der Cadmiumgehalt der Elektrolyte während der Titrierung nicht geändert wurde. Bei

[1]) H. L. RILEY, J. chem. Soc. London **1930**, 1644.

der Berechnung des gesamten Gehaltes (y Mol/l) der Elektrolyte an A (A-Ion + komplex gebundenem A) aus der zugesetzten Menge Titerlösung wurde natürlich die Volumenzunahme der Elektrolyte während der Titrierung berücksichtigt.

Bei jeder soeben beschriebenen Titrierung wurde eine ganze Reihe von Ketten der oben gezeichneten Form mit konstantem x und variablem y gemessen. Um die Komplexionen berechnen zu können, braucht man nur die Differenz E mV zwischen der EMK der genannten Kette und der EMK derselben, wenn $y=0$ ist, zu kennen. Aus dieser wird zuerst die Cadmiumionenkonzentration $[Cd^{2+}]$ Mol/l nach NERNSTS Formel

$$E = 1000 \frac{RT}{2F} \ln \frac{x}{[Cd^{2+}]} \tag{1}$$

berechnet, worin ja $[Cd^{2+}]$ die einzige Unbekannte ist.

Um zu zeigen, daß das Ionenmedium in weiten Grenzen ($0 < x < 0{\cdot}1$ Mol/l) wirklich als konstant anzusehen war, so daß die oben angegebene Formel ohne Aktivitätskorrektionen angewandt werden konnte, wurden Ketten folgender Form

Au	Chinhydron (fest) 0·01 mol. $HClO_4$ 2·99 mol. $NaClO_4$	3 mol. $NaClO_4$	x mol. $Cd(ClO_4)_2$ $(3-3x)$ mol. $NaClO_4$	$Cd(Hg)$

mit verschiedenen x-Werten gemessen (EMK $= e$ mV). Wenn (1) in dieser ursprünglichen Form anwendbar ist, muß mutatis mutandis für e gelten:

$$e = e_0 - 1000 \frac{RT}{2F} \ln x, \tag{2}$$

wo e_0 eine Konstante sein soll, was auch der Fall war, wie folgende Tabelle 1 zeigt.

Tabelle 1.

$x \cdot 10^3$	e	e_0
1	1008·7	920·0
2	999·2	919·5
3·33	993·1	919·9
5	988·0	920·0
10	979·4	920·3
33·3	963·6	919·9
50	958·4	920·0
100	949·6	920·1

Das Flüssigkeitspotential, nach HENDERSONS Formel[1]) berechnet, beträgt weniger als 0·2 mV, weshalb das Konstantbleiben von e_0 nicht einer zufälligen Kompensierung gleichzeitiger Veränderungen dieses Potentials und des Ionenmediums zugeschrieben werden kann.

Um aus den $[Cd^{2+}]$-Werten aus (1) die Komplexe berechnen zu können, wurde folgender Ansatz gemacht. Für die Form der Komplexe wurden CdA_i angenommen, wo i gleich 1 bis 4 ist. Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt dann

$$\frac{[CdA_i]}{[Cd^{2+}][A^-]^i} = \beta_i, \quad \text{(4 Gleichungen)} \tag{3}$$

wenn [Stoff] wie gewöhnlich die Konzentration des Stoffes in der Klammer bedeutet.

Weiter gilt (die Summierung $\sum$ ist hier wie später von $i=1$ bis $i=4$ auszuführen):

$$x = [Cd^{2+}] + \sum [CdA_i] \tag{4}$$

und

$$y = [A^-] + \sum i[CdA_i], \tag{5}$$

wo x und y die früher definierten, bekannten Größen sind. Jede Ablesung einer Titrierung gibt sechs Gleichungen des Typus (3) bis (5). Die Beständigkeitskonstanten β_i werden folgendermaßen herausgelöst. Kombination von (3) und (4) gibt:

$$\frac{x - [Cd^{2+}]}{[Cd^{2+}][A^-]} = \sum \beta_i [A^-]^{(i-1)}, \text{ d. i. } = \beta_1 + \beta_2[A^-] + \beta_3[A^-]^2 + \beta_4[A^-]^3. \tag{6}$$

Der Kürze wegen setzen wir die Funktion von $[A^-]$

$$\frac{x - [Cd^{2+}]}{[Cd^{2+}][A^-]} = F(A^-). \tag{7}$$

Um $[A^-]$ berechnen zu können, wird

$$N = \frac{\Sigma i \cdot [CdA_i]}{\Sigma [CdA_i]} \tag{8}$$

eingeführt. Kombination von (4), (5) und (8) gibt dann

$$[A^-] = y - N \cdot (x - [Cd^{2+}]), \tag{9}$$

woraus $[A^-]$ berechnet werden kann, wenn N bekannt ist.

Einen ersten Näherungswert für N erhält man direkt aus der Veränderung von E mit y. Denn aus (8) geht hervor, daß N die Anzahl von vom komplexen Cadmium gebundenen A-Atomen ist. Wenn darum einen Augenblick angenommen wird, daß in den fraglichen Elektrolyten alles Cadmium in einer Art Komplex enthalten ist, muß dieses CdA_N sein, wo N als ein variabler, durchschnittlicher

[1]) Siehe z. B. N. BJERRUM und A. UNMACK, Dansk Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. IX, 1 (1929) 39.

Wert anzusehen ist und keine Ganzzahl zu sein braucht. Analog mit (3) gilt auch für CdA_N:

$$\frac{[CdA_N]}{[Cd^{2+}][A^-]^N} = \text{const}.$$

(1) kann geschrieben werden:

$$E = -\frac{RT}{2F}\ln[Cd^{2+}] + \text{const},$$

oder weil nach den soeben genannten Voraussetzungen auch $[CdA_N]$ in einer Titrierung konstant (gleich x) ist:

$$E = \frac{RT}{2F}N \cdot \ln[A^-] + \text{const}.$$

Für zwei einander folgende Potentialmessungen E_I und E_{II} in einer Titrierung kann N angenähert als konstant angesehen werden, und man hat für die Differenz

$$E_I - E_{II} = \frac{RT}{2F}N(\ln[A^-]_I - \ln[A^-]_{II}) \approx \frac{RT}{2F}N(\ln y_I - \ln y_{II}). \quad (10)$$

($[A^-]$ ist in den meisten Lösungen angenähert gleich y.)

Aus (10) wird N berechnet und dann $[A^-]$ aus (9). Jetzt sind genügende Daten bekannt, um $F(A^-)$ berechnen zu können und es als Funktion von $[A^-]$ aufzuzeichnen. Wenn diese Funktion bis $[A^-]=0$ extrapoliert wird, wird gemäß (6) β_1 als Ordinate in Origo erhalten.

Um dann β_2 zu berechnen, zeichnet man $\frac{F(A^-)-\beta_1}{[A^-]}$ als Funktion von $[A^-]$, und erhält dann bei Extrapolation bis $[A^-]=0$ β_2 als Origoordinate, wie ein Blick an den Gleichungen (6) und (7) lehrt. In der gleichen Weise fährt man bei der Berechnung von β_3 und β_4 fort. Die so erhaltenen β_i-Werte sind nur als eine erste Näherung anzusehen, aber sie können angewandt werden, um bessere Werte zu berechnen.

Zu diesem Zwecke werden zuerst neue N-Werte berechnet. Durch Kombination von (3) mit (8) erhält man

$$N = \frac{\sum i\beta_i[A^-]^{(i-1)}}{\sum_i \beta_i[A^-]^{(i-1)}}. \quad (11)$$

In der rechten Seite dieser Gleichung werden die soeben erhaltenen β_i- und $[A^-]$-Werte eingesetzt. Aus den so erhaltenen N-Werten werden neue $[A^-]$-Werte nach (9) berechnet, wonach $F(A^-)$ aufgezeichnet und extrapoliert werden kann und so eine bessere Näherung der β_i erhalten wird. Solche Näherungsrechnungen werden so lange fortgesetzt, bis sich die β_i-Werte nicht mehr verändern.

Hiermit ist die Aufgabe, die CdA_i-Komplexe zu bestimmen, quantitativ gelöst, denn mit Kenntnis der β_i-Konstanten ist es leicht, sämtliche Komplexe CdA_i zu berechnen, denn der prozentische Teil des Cadmiums, das als CdA_i vorkommt, ist ja $=\frac{100[CdA_i]}{x}$, d. i. nach (3) und (4)

$$= 100 \frac{\beta_i [A^-]^i}{1 + \Sigma \beta_i [A^-]^i}. \tag{12}$$

Man braucht also nur β_i und $[A^-]$ zu kennen, um die Konzentrationen der verschiedenen Komplexe berechnen zu können. Zwar kennt man in einen Elektrolyten gewöhnlich nur die Gesamtmenge von A und von Cadmium, d. i. x und y, aber aus diesen Größen wird $[A^-]$ leicht berechnet[1]). Wir definieren

$$\nu = \frac{\Sigma i [CdA_i]}{x} = \frac{\Sigma i \beta_i [A^-]^i}{1 + \Sigma \beta_i [A^-]^i}$$

und erhalten also nach (5)

$$[A^-] = y - \nu \cdot x. \tag{13}$$

Weil β_i bekannt sind, kann ν als Funktion $[A^-]$ aufgezeichnet werden, und dann kann man leicht auf der Kurve einen Punkt finden, der Gleichung (13) befriedigt, und damit ist der gesuchte $[A^-]$-Wert gefunden.

Der Übersichtlichkeit wegen wurden die wie oben ausgerechneten Resultate graphisch dargestellt. Die Zusammensetzung der Elektrolyte als Funktion von $[A^-]$ wurde so aufgezeichnet, daß der prozentische Gehalt von $[Cd^{2+}]$, $[CdA^+]$, $[CdA_2]$, $[CdA_3^-]$ und $[CdA_4^{2-}]$ für ganzzahlige $[A^-]$-Werte gemäß Gleichung (12) berechnet wurde, wonach die erhaltenen Gehalte bei den betreffenden $[A^-]$-Werten nacheinander aufwärts in der soeben genannten Ordnung aufgetragen wurden. Wenn dann zusammengehörende Punkte durch eine Kurve vereinigt wurden, gaben die Flächen zwischen den Kurven das Existenzgebiet der verschiedenen Komplexe an.

Das so erhaltene Diagramm war das Ergebnis der Untersuchung des Cadmiumsalzes CdA_2, denn in einem solchen Diagramm kann man die Zusammensetzung jeden Elektrolyts mit bekanntem Gehalt (x und y) von Cadmium und A ablesen, nachdem zuerst $[A^-]$ mit Hilfe der auch im Diagramm eingezeichneten ν-Funktion und Gleichung (13) berechnet ist.

---

[1]) Vgl. N. Bjerrum, Mém. Acad. roy. Sci. et Lettres Danemark (7) XII, 4 (1915) 206.

In welchem Grade die Komplexe wirklich von der Form CdA_i sind, geht aus den $F(A^-)$-Werten hervor. Denn $F(A^-)$, nach (7) berechnet, soll gemäß (6) eine Funktion nur von $[A^-]$ sein. Wenn man darum die $F(A^-)$-Werte verschiedener Titrierungen mit ungleichen Cadmiumgehalten, d. i. ungleichen x, in demselben Diagramm einträgt, müssen sämtliche Punkte, gleichgültig welcher Titrierungsserie sie gehören, auf derselben Kurve fallen[1]), wenn die obige Annahme von der Form der Komplexe richtig ist. Um zu zeigen, wieweit dies zutrifft, sind $F(A^-)$-Werte nach (7) im Diagramm eingetragen und die aus den β_i nach (6) berechnete Kurve eingezeichnet. Meist liegen die Punkte ziemlich genau auf der Kurve, was den gemachten Ansatz bestätigt. Komplexe der Form Cd_2A_i kommen also in den untersuchten Lösungen nicht nachweisbar vor. Ausnahmen hiervon werden bei den betreffenden Salzen erwähnt.

Bei den vorhergehenden Rechnungen ist stillschweigend vorausgesetzt, daß Cadmiumperchlorat vollständig dissoziiert ist. Der Grund dieser Annahme ist die geringe Deformierbarkeit des Perchlorations, aber dies ist ja kein Beweis dafür, daß nicht eine gewisse Komplexbildung auch in Cadmiumperchloratlösungen vorkommt, besonders in Gegenwart eines so großen Überschusses von Natriumperchlorat wie in den hier betrachteten Lösungen. Es darf vielleicht in diesem Zusammenhang erwähnt werden, daß das Konstantbleiben von e_0 in Tabelle 1 zwar Komplexe des Typus $Cd_2(ClO_4)_i$ ausschließt, dagegen nicht eincadmige Komplexe $Cd(ClO_4)_i$. Eine einfache Rechnung lehrt aber, daß eine etwaige Komplexität des Cadmiumperchlorats nichts in den Zusammensetzungsdiagrammen ändert, nur würde das Gebiet, das mit $[Cd^{2+}]$ bezeichnet ist, auch $Cd(ClO_4)_i$ umfassen. Die Beständigkeitskonstanten β_i werden dagegen nicht die richtigen, sondern müßten mit dem Faktor $(1+3K)$ korrigiert werden, wo K die Beständigkeitskonstante des $CdClO_4^+$-Komplexes bedeutet und wobei man annimmt, daß $CdClO_4^+$ der einzige Perchloratkomplex ist.

Die bei der Untersuchung angewandten Salze waren, wenn käuflich, z. A.-Präparate und wurden immer möglichst genau auf Reinheit geprüft und wenn nötig durch Umkristallisation gereinigt. Bei den quantitativen Analysen von Stammlösungen usw. wurde dem Treadwellschen Handbuch gefolgt[2]).

[1]) Vgl. J. Bjerrum, Dansk Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. XI, 5 (1931) 15.

[2]) F. P. Treadwell, Analytische Chemie 2, XI. Aufl. (Leipzig 1923).

Versuchsresultate.

Die Resultate sind in den Tabellen 2 bis 6 wiedergegeben. Die Bezeichnungen in diesen sind schon in der vorhergehenden Abteilung eingeführt, nur ist A durch Cl, SCN usw. ersetzt. Die Ziffer über den Kolumnentiteln geben an, aus welcher Gleichung die Kolumnenzahlen berechnet sind. Um die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen von Messung und Berechnung zu zeigen, sind die $[Cd^{2+}]_{ber.}$ nach Gleichung (12) berechnet (Zähler gleich 1). Der Unterschied zwischen $[Cd^{2+}]$ und $[Cd^{2+}]_{ber.}$ ist praktisch überall so klein, daß er aus den unvermeidlichen Meßfehlern in E erklärt werden kann.

Beim Chlorid und Jodid wurden meist auch Chlor- und Jodionenkonzentration gemessen und mit den berechneten Werten verglichen, beim Cl' wurden mit einer Elektrode nach Brown[1]) gemessen, beim J' mit derselben Elektrode, nachdem sie zuerst in verdünnter NaJ-Lösung eingetaucht worden war. Die Elektroden wurden durch Messungen in Lösungen geeicht, die $NaCl$ bzw. NaJ bekannter Konzentration enthielten und mit $NaClO_4$ bis Ionenstärke 3 versetzt waren. Bezugselektrode war dieselbe Chinhydronelektrode wie vorher.

Durch Anwendung dieser Elektroden konnten auch Berechnungen in Lösungen mit überschüssigem Cadmium gemacht werden. In diesem Falle eignete sich nämlich nicht die beschriebene Rechnungsmethode zur Berechnung von $[A^-]$, aber von den gemessenen Konzentrationen der Chlor- bzw. Jodionen ausgehend konnte man in entsprechender Weise wie vorher $F(A^-)$-Werte berechnen und ins Diagramm einzeichnen, wodurch die Extrapolation kleiner wird. Auch die so berechneten $F(A^-)$-Punkte verteilen sich gut der richtigen Kurve entlang. Die so gemessenen Chlor- und Jodionenkonzentrationen finden sich in den Kolumnen $[Cl^-]_{gem.}$ und $[J^-]_{gem.}$.

Um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu zeigen, sind in einem Falle (beim Bromid) die E-Werte drei voneinander ganz unabhängiger Titrierungen angegeben. Sämtliche andere E-Werte sind Mittelwerte wenigstens drei solcher Titrierungsserien.

Aus den erhaltenen β_i-Werten wurde, wie früher beschrieben, Zusammensetzungsdiagramme berechnet und gezeichnet. Weil das Nitrat nur ein Komplexion bildet, ist es ja immer leicht, die Zusammensetzung einer Cadmiumnitratlösung aus dem erhaltenen β_1-Wert zu errechnen, weshalb kein Diagramm für dieses Salz aufgezeichnet wurde.

[1]) A. S. Brown, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 646.

In den Fällen, wo $\beta_4 = 0$ war, wurden die Rechnungen einfacher. Auch am Jodid vereinfachten sich die Rechnungen, weil hier $[CdJ_4^{2-}]$ in einem ziemlich großen Konzentrationsgebiete beinahe der einzige Komplex war, weshalb eine erste Näherung des $\beta_4 : s$ sogleich berechnet werden konnte. Auch andere praktische Vereinfachungen bei den Approximationsrechnungen könnten angeführt werden und sind leicht zu erkennen, aber der Kürze wegen wurde im vorherigen nur die immer anwendbare allgemeine Methode beschrieben.

In den $F(A^-)$-Kolumnen findet sich auch das Zeichen (□ ○ × usw.), das für den betreffenden x-Wert im entsprechenden Diagramm angewandt wird. Für das Jodid ist statt $F(A^-)$ log $F(A^-)$ gezeichnet.

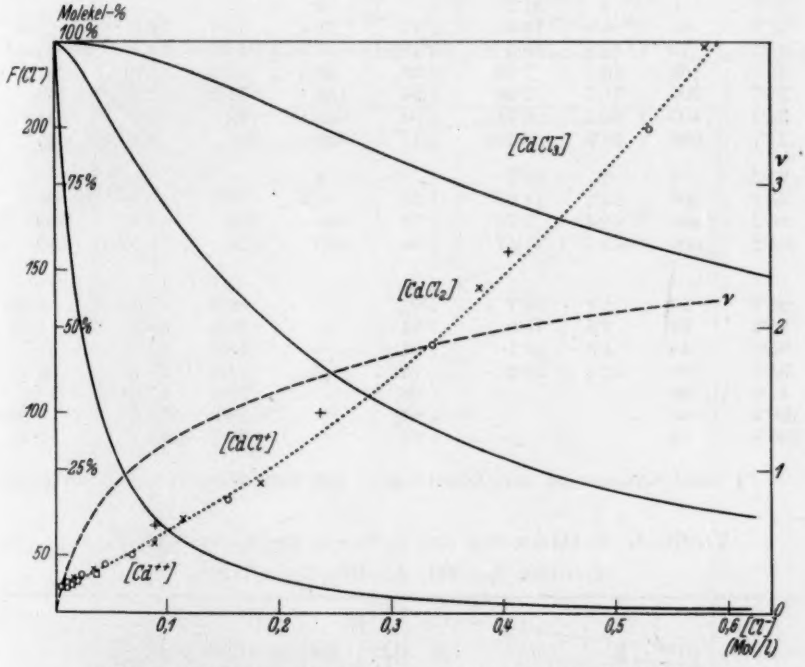


Abb. 1. Zusammensetzungsdiagramm des Cadmiumchlorids.
$F(Cl^-)$- und Molekel-%-Skala links, ν-Skala rechts.
Ausgezogene Kurven: Grenzlinien der Existenzgebiete der angegebenen Komplexe.

Gestrichelte Kurve: $\nu = \dfrac{38{\cdot}5\,[Cl^-] + 340\,[Cl^-]^2 + 780\,[Cl^-]^3}{1 + 38{\cdot}5\,[Cl^-] + 170\,[Cl^-]^2 + 260\,[Cl^-]^3}$.

Punktierte Kurve: $F(Cl^-)_{\text{ber.}} = 38{\cdot}5 + 170\,[Cl^-]^2 + 260\,[Cl^-]^3$.

Eingetupfte Punkte: $F(Cl^-) = \dfrac{x - [Cd^{2+}]}{[Cd^{2+}][Cl^-]}$. (Siehe Tabelle 2.)

Tabelle 2. Bestimmung der β_i-Werte des Cadmiumchlorids.
$\beta_1 = 38{\cdot}5$; $\beta_2 = 170$; $\beta_3 = 260$; $\beta_4 = 0$.

$x \cdot 10^3$	$y \cdot 10^3$	E	(1) $[Cd^{2+}] \cdot 10^3$	(11) N	(9) $[Cl^-] \cdot 10^3$	(7) $F[Cl^-]$	(12) $[Cd^{2+}]_{ber.} \cdot 10^3$	gemessen $[Cl^-]_{gem.} \cdot 10^3$
9·52	0	0	9·52	1	0	×		
9·52	20	6·5	5·74	1·07	16·0	41·2	5·62	15·9
9·52	40	11·8	3·80	1·15	33·5	44·9	3·81	34·5
9·52	100	22·6	1·64	1·35	89·4	53·8	1·60	90·6
9·52	128	27·1	1·15	1·43	116	62·8	1·16	115
9·52	200	34·7	0·637	1·62	186	75·0	0·603	185
9·52	400	51·7	$0{\cdot}169_5$	2·00	381	145	0·167	389
9·52	600	62·8	0·0714	2·22	579	228	0·072	579
31·7	0	0	31·7	1	0	○		
31·7	40	8·8	16·0	1·11	22·4	43·8	16·0	22·9
31·7	70	14·4	10·3	$1{\cdot}19_5$	44·4	46·8	10·4	44·6
31·7	100	19·1	7·16	1·28	68·6	49·9	7·01	67·2
31·7	200	31·7	2·68	1·54	152	71·2	2·70	149
31·7	400	48·2	0·741	1·93	340	123	0·70	335
31·7	600	59·9	0·298	2·17	532	198	0·300	520
95·2	0	0	95·2	1	0	+		
95·2	200	24·1	14·56	1·35	91·2	60·7	15·7	90·6
95·2	400	41·4	3·78	1·75	240	100	3·97	229
95·2	600	53·5	1·47	2·04	409	156	1·50	389
95·2	10	1·2	86·7	1·01	—	□ 36·0	87·6 *)	2·39
95·2	20	2·4	79·0	1·02	—	38·3	80·3	4·85
95·2	40	4·3	68·1	1·05	—	38·7	67·3	10·7
95·2	100	12·4	36·2	1·15	—	44·2	37·7	34·5
47·6	40	—	—	1·08	—	39·4	27·6	18·4
190·4	40	—	—	$1{\cdot}02_5$	—	38·8	157	5·53
380·8	40	—	—	1·01	—	39·2	344	2·74

*) Diese Kolumne ist nach Gleichung (9) mit Anwendung $[Cl^-]_{gem.}$ berechnet.

Tabelle 3. Bestimmung der β_i-Werte des Cadmiumjodids.
$\beta_1 = 120$; $\beta_2 = 500$; $\beta_3 = 10^5$; $\beta_4 = 3{\cdot}1 \cdot 10^6$.

$x \cdot 10^3$	$y \cdot 10^3$	E	(1) $[Cd^{2+}] \cdot 10^3$	(11) N	(9) $[J^-] \cdot 10^3$	(7) iog $F(J^-)$	(12) $[Cd^{2+}]_{ber.} \cdot 10^3$	$[J^-]_{gem.} \cdot 10^3$
3·33	0	0	3·33	1	0	×		
3·33	7·0	7·2	1·90	1·08	5·5	2·138	1·97	5·7
3·33	16·7	14·6	1·07	1·43	13·5	2·193	1·09	13·8
3·33	33·7	27·8	0·382	2·25	27·1	2·456	0·40	27·7
3·33	66·7	54·4	0·0481	3·27	56·0	3·086	0·058	56·8
3·33	133·3	86·9	0·00382	3·73	121	3·859	0·0038	123
3·33	257	121·4	0·000260	3·87	244	4·720	0·00027	243
3·33	404	144·5	0·0000429	3·93	391	5·299	0·000043	391

Tabelle 3 (Fortsetzung).

$x \cdot 10^3$	$y \cdot 10^3$	E	(1) $[Cd^{2+}] \cdot 10^3$	(11) N	(9) $[J^-] \cdot 10^3$	(7) $\log F(J^-)$	(12) $[Cd^{2+}]_{ber.} \cdot 10^3$	$[J^-]_{gem.} \cdot 10^3$
10	0	0	10	1	0	□		
10	11·0	7·2	5·71	1·11	6·2	2·083	5·6	5·9
10	21·0	12·7	3·73	1·38	12·4	2·133	3·55	—
10	45·0	25·7	1·35	2·19	26·0	2·390	1·30	—
10	101	59·1	0·100	3·44	67	3·170	0·093	—
10	200	102·3	0·00451	3·80	162	4·137	0·0040	157
10	400	141·6	0·000162	3·92	361	5·233	0·00018	351
						○		
20	10	—	—	1·04	—	2·104	13·8 *)	3·55
40	10	—	—	1·02	—	2·086	32·1	2·00
100	10	—	—	1·00	—	2.083	90·8	0·836
200	10	—	—	1·00	—	2·076	190	0·426

*) Dieser Kolumnenteil ist nach Gleichung (9) mit Anwendung $[J^-]_{gem.}$ berechnet.

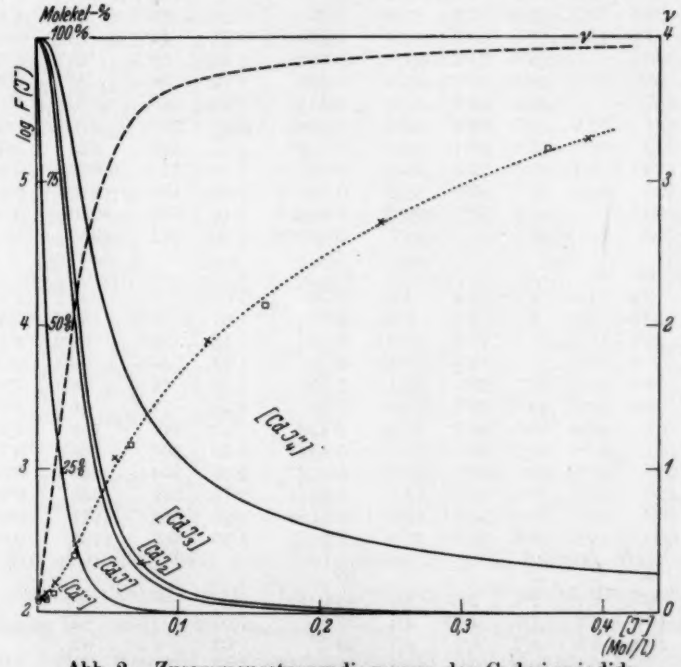


Abb. 2. Zusammensetzungsdiagramm des Cadmiumjodids. $\log F(J^-)$- und Molekel-%-Skala links, ν-Skala rechts.

Ausgezogene Kurven: Grenzlinien der Existenzgebiete der angegebenen Komplexe.

Gestrichelte Kurve: $\nu = \dfrac{120[J^-] + 1000[J^-]^2 + 3 \cdot 10^5[J^-]^3 + 12{\cdot}4 \cdot 10^6[J^-]^4}{1 + 120[J^-] + 500[J^-]^2 + 10^5[J^-]^3 + 3{\cdot}1 \cdot 10^6[J^-]^4}$

Punktierte Kurve: $\log F(J^-)_{ber.} = \log(120 + 500[J^-] + 10^5[J^-]^2 + 3{\cdot}1 \cdot 10^6[J^-]^3)$.

Eingetupfte Punkte: $\log F(J^-) = \log \dfrac{x - [Cd^{2+}]}{[Cd^{2+}][J^-]}$. (Siehe Tabelle 3.)

Tabelle 4. Bestimmung der β_i-Werte des Cadmiumbromids.

$\beta_1 = 57$; $\beta_2 = 220$; $\beta_3 = 2100$; $\beta_4 = 5000$.

$x \cdot 10^3$	$y \cdot 10^3$	E			E Mittelwert	(1) $[Cd^{2+}] \cdot 10^3$	(11) N	(9) $[Br^-] \cdot 10^3$	(7) $F(Br^-)$	(12) $[Cd^{2+}]_{ber.} \cdot 10^3$
1	0	—	—	—	0	1	1	0	×	
1	11·8	6·8	—	—	6·8	0·589	1·07	11·4	61·2	0·595
1	19·6	9·8	9·9	9·9	9·9	0·462	1·14	19·0	61·0	0·461
1	29·1	13·2	13·2	13·2	13·2	0·358	1·20	28·3	63·0	0·352
1	47·6	19·1	19·0	19·0	19·0	0·228	1·34	46·6	72·4	0·228
1	69·8	—	24·3	24·3	24·3	0·150	1·52	68·5	82·6	0·149
1	90·9	29·1	29·0	29·0	29·0	0·104	1·69	89·4	96·5	0·103
3·33	0	—	—	—	0	3·33	1	0	□	
3·33	9·9	5·1	5·4	5·4	5·3	2·20	1·05	8·7	59·1	2·20
3·33	19·6	9·1	9·3	9·3	9·2	1·63	1·09	17·7	58·9	1·60
3·33	29·1	12·7	12·8	12·8	12·8	1·23	1·15	26·7	63·9	1·23
3·33	47·6	18·4	18·6	18·5	18·5	0·788	1·27	44·4	72·6	0·800
3·33	69·8	—	24·3	24·3	24·3	0·502	1·44	65·7	85·7	0·523
3·33	90·9	28·8	28·8	29·0	28·9	0·351	1·62	86·1	98·7	0·364
3·33	167	—	42·9	42·9	42·9	0·118	2·23	160	170	0·122
3·33	231	52·9	52·7	52·8	52·8	0·0545	2·59	223	270	0·0530
3·33	333	66·1	65·9	66·1	66·0	0·0195	2·97	323	526	0·0198
3·33	420	75·4	75·1	75·4	75·3	0·00943	3·16	410	859	0·00960
3·33	500	82·8	82·5	82·6	82·6	0·00534	3·29	489	1270	0·00540
3·33	600	—	90.4	90·5	90·5	0·00289	3·40	589	1960	0·00293
3·33	714	—	98·1	—	98·1	0·00160	3·50	702	2960	0·00160
10	0	—	—	—	0	10	1	0	○	
10	9·9	4·5	4·4	4·4	4·4	7·10	1·03	6·9	59·2	7·12
10	19·6	7·9	8·0	8·0	8·0	5·36	1·07	14·6	59·3	5·30
10	29·1	11·3	11·3	11·4	11·3	4·15	1·12	22·5	62·6	4·14
10	47·6	16·7	16·9	16·8	16·8	2·72	1·23	38·6	69·4	2·73
10	69·8	22·0	22·1	22·1	22·1	1·79	1·38	58·5	78·4	1·80
10	90·9	26·5	26·6	26·7	26·6	1·26	1·55	77·3	89·8	1·29
10	167	40·4	40·5	40·3	40·4	0·429	2·13	147	152	0·437
10	231	49·9	50·3	50·0	50·1	0·202	2·50	206	236	0·202
10	333	63·2	63·4	63·1	63·2	0·0727	2·91	304	449	0·0722
10	420	72·9	72·8	72·5	72·7	0·0347	3·12	389	739	0·0361
10	500	80·5	80·2	79·8	80·2	0·0193	3·26	468	1111	0·0188
10	600	88·8	88·6	88·1	88·5	0·0101	3·38	566	1750	0·0101
50	0	—	—	—	0	50	1			
50	9·9	2·2	2·4	2·3	2·3	40·9	—	—	+	
50	19·6	4·3	4·5	4·5	4·4	35·5	1·02	4·9	83	
50	29·1	6·5	6·7	6·8	6·7	29·7	1·03	8·2	82	
50	47·6	10·6	10·9	10·9	10·8	21·6	1·08	16·9	78	
50	69·8	15·4	15·9	15·9	15·8	14·6	1·17	28·5	85	
50	90·9	19·5	19·8	20·0	19·8	10·7	1·25	41·7	88	
50	167	31·9	32·3	32·6	32·3	4·04	1·65	91·5	125	
50	231	40·9	41·0	42·1	41·0	2·05	2·03	134	175	
50	333	52·6	53·0	53·2	53·0	0·805	2·52	209	292	
50	420	61·8	62·0	—	61·9	0·402	2·83	280	441	
50	500	69·4	69·4	—	69·4	0·224	3·03	349	636	

Tabelle 5. Bestimmung der β_i-Werte des Cadmiumnitrats.

$\beta_1 = 1{\cdot}3$; $\beta_2 = \beta_3 = \beta_4 = 0$. ($N = 1$.)

$x \cdot 10^3$	$y \cdot 10^3$	E	$[Cd^{2+}] \cdot 10^3$	$[NO_3^-] \cdot 10^3$	$F(NO_3^-)$ $(= \beta_1)$
10	0	0	10	0	
10	100	1·6	8·83	99	1·34
10	300	4·1	7·26	297	1·27
10	600	7·2	5·70	596	1·27
					Mittelwert: 1·3

Tabelle 6. Bestimmung der β_i-Werte des Cadmiumrhodanids.

$\beta_1 = 24{\cdot}5$; $\beta_2 = 96$; $\beta_3 = 380$; $\beta_4 = 0$.

$x \cdot 10^3$	$y \cdot 10^3$	E	(1) $[Cd^{2+}] \cdot 10^3$	(11) N	(9) $[SCN^-] \cdot 10^3$	(7) $F(SCN^-)$	(12) $[Cd^{2+}]_{ber.} \cdot 10^3$
5	0	0	5	1	0	□	
5	10	2·5	4·12	1·04	9·1	23·5	4·07
5	50	11·2	2·09	1·20	46·5	30·0	2·10
5	100	19·9	1·06	1·43	94·4	39·4	1·11
5	300	41·5	0·197	2·08	290	84·1	0·199
5	600	62·1	0·0396	2·50	588	214	0·0394
10	0	0	10	1	0		
10	10	1·8	8·69	—	—	×	
10	50	10·5	4·41	1·19	43·3	29·3	4·41
10	100	18·5	2·37	1·40	89·3	36·0	2·31
10	300	40·3	0·433	2·06	280	79·0	0·438
10	600	61·1	0·0857	2·49	575	201	0·083
30	0	0	30	1	0	○	
30	50	8·4	15·6	1·15	33·5	27·6	15·4
30	100	15·6	8·90	1·32	72·1	32·8	8·76
30	300	37·4	1·64	1·96	244	70·9	1·64
30	600	58·6	0·312	2·45	527	181	0·31
100	0	0	100	1	0	+	
100	100	9·5	47·7	1·17	38·7	28·3	47·3
100	300	28·2	11·1	1·66	152	52·6	12·0

Aus den Tabellen und Diagrammen geht hervor, daß die geforderte Eigenschaft, daß $F(A^-)$ nur von $[A^-]$, nicht dagegen von x abhängig ist, meist gut bestätigt wurde. Die größten Abweichungen kamen beim Bromid vor, wenn $x = 0{\cdot}05$ (Mol/l) war. Der ziemlich großen Cadmiumkonzentration wegen kann nicht ganz abgelehnt werden, daß die Unstimmigkeit eine Folge des veränderten Ionenmediums ist. Wenn man stattdessen zweikadmige Komplexe annimmt, ergibt eine Durchrechnung, daß die Annahme des Komplexions $Cd_2Br_3^+$ beinahe vollständig die Anomalien zu beseitigen vermag, wenn für

die Komplexkonstante $\frac{[Cd_2Br_3^+]}{[Cd^{2+}][CdBr_3^-]}$ der Wert 300 l/Mol gewählt wird. Das Zusammensetzungsdiagramm des Bromids gilt also nur, wenn x genügend klein ist ($<0{\cdot}03$ Mol/l).

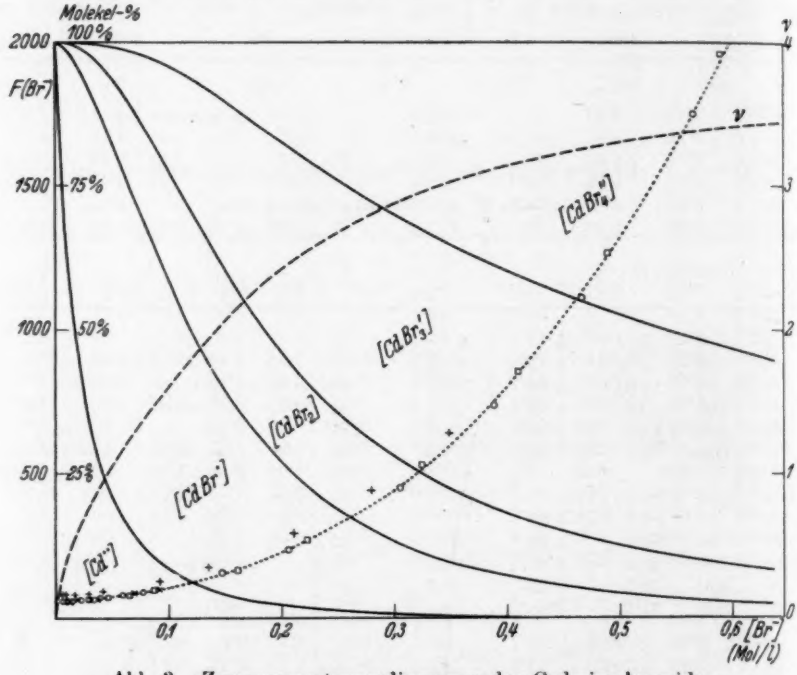


Abb. 3. Zusammensetzungsdiagramm des Cadmiumbromids.
$F(Br^-)$- und Molekel-%-Skala links, ν-Skala rechts.

Ausgezogene Kurven: Grenzlinien der Existenzgebiete der angegebenen Komplexe.

Gestrichelte Kurve: $\nu = \dfrac{57[Br^-] + 440[Br^-]^2 + 6300[Br^-]^3 + 20000[Br^-]^4}{1 + 57[Br^-] + 220[Br^-]^2 + 2100[Br^-]^3 + 5000[Br^-]^4}$.

Punktierte Kurve: $F(Br^-)_{\text{ber.}} = 57 + 220[Br^-] + 2100[Br^-]^2 + 5000[Br^-]^3$.

Eingetupfte Punkte: $F(Br^-) = \dfrac{x - [Cd^{2+}]}{[Cd^{2+}][Br^-]}$. (Siehe Tabelle 4.)

Außer den schon behandelten Salzen wurde auch Cadmiumsulfat untersucht, wobei gefunden wurde, daß die berechneten $F(SO_4^{2-})$-Funktionen gar nicht von x unabhängig war, was auf mehrcadmige Komplexe deutete. Die Berechnungen konnten darum nicht vollständig durchgeführt werden, aber die Sulfatuntersuchung wird fortgesetzt. Vorläufig kann mitgeteilt werden, daß wenn $x<0{\cdot}05$ und $y<0{\cdot}1$ Mol/l ist, in der Lösung nur $CdSO_4$ mit Dissoziationsprodukten

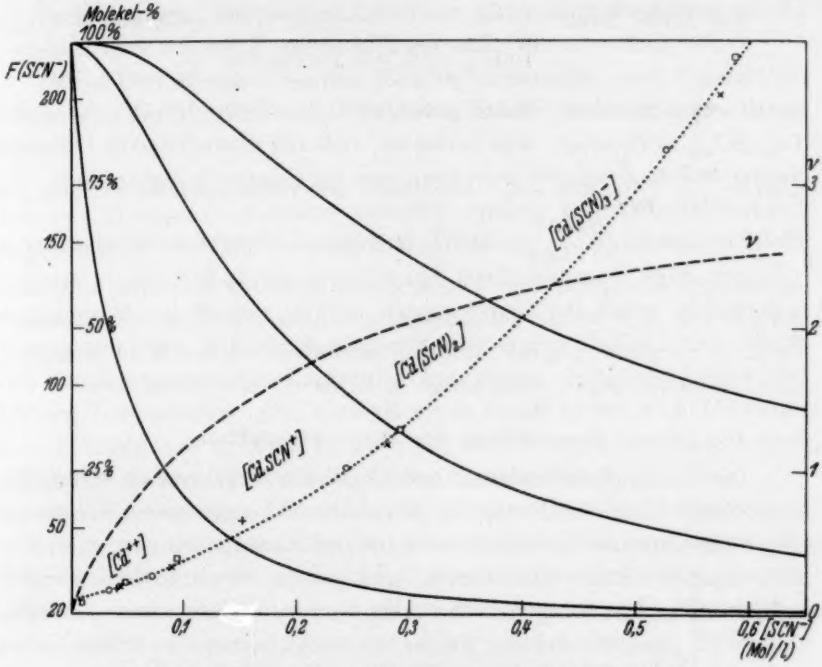


Abb. 4. Zusammensetzungsdiagramm des Cadmiumrhodanids. $F(SCN^-)$- und Molekel-%-Skala links, ν-Skala rechts.

Ausgezogene Kurven: Grenzlinien der Existenzgebiete der angegebenen Komplexe.

Gestrichelte Kurve: $\nu = \dfrac{24{\cdot}5\,[SCN^-] + 192\,[SCN^-]^2 + 1140\,[SCN^-]^3}{1 + 24{\cdot}5\,[SCN^-] + 96\,[SCN^-]^2 + 380\,[SCN^-]^3}$.

Punktierte Kurve: $F(SCN^-)_{ber.} = 24{\cdot}5 + 96\,[SCN^-] + 380\,[SCN^-]^2$.

Eingetupfte Punkte: $F(SCN^-) = \dfrac{x - [Cd^{2+}]}{[Cd^{2+}][SCN^-]}$. (Siehe Tabelle 6.)

auftritt. Die Beständigkeitskonstante von $CdSO_4$, d. i. β_1, wurde zu etwa 8 l/Mol berechnet.

Beie inigen orientierenden Versuchen wurden auch Ketten folgender Art gemessen.

$$Hg \;\Big|\; \begin{matrix} Hg_2Cl_2 \text{ (fest)} \\ 1 \text{ mol. } KCl \end{matrix} \;\Big|\; KCl, \text{ gesättigt} \;\Big|\; \begin{matrix} x \text{ mol. } CdSO_4 \\ (1-x) \text{ mol. } Na_2SO_4 \end{matrix} \;\Big|\; Cd(Hg).$$

Das Resultat der Messungen findet sich in folgender Tabelle.

Tabelle 7. Messungen der oben gezeichneten Kette.

x	EMK	Differenz
0·1	702·8	
		29·8
0·01	732·6	
		30·0
0·001	762·6	

Die EMK kann

$$= 1000\frac{R \cdot T}{2\,m\,F} \ln x + \text{Konstante}$$

geschrieben werden, wenn praktisch alles Cadmium im Komplex $Cd_m(SO_4)_n$ vorkommt, was bedeutet, daß die obenstehende Differenz gleich $\frac{1000\,R \cdot T}{2\,m\,F \cdot \log e}$ sein soll. Innerhalb der Versuchsfehler ist dies der Fall für $m = 1$ $\left(\frac{1000\,RT}{2\,F \cdot \log e} = 29{\cdot}6\right)$. In diesen Lösungen kommen also nur eincadmige Komplexe vor. Das Ergebnis steht nur scheinbar in Widerspruch mit den früher gefundenen x-abhängigen $F(A^-)$-Funktionen, denn bei Vergrößerung der Sulfatkonzentration werden ja die Komplexgleichgewichte gegen eincadmige Komplexe verschoben.

Besprechung der Versuchsresultate.

Die Genauigkeit der erhaltenen β_i-Werte ist schwer zu berechnen, auch wenn man den Fehler in E kennt. Eine gewisse Abschätzung der Fehlergrenzen bekommt man bei der Extrapolation von $F(A^-)$- und entsprechenden Funktionen, und gemäß dieser freilich ziemlich subjektiven Schätzung ist die Anzahl von Ziffern eines β-Wertes immer so gewählt, daß der Fehler einige Einheiten der letzten Ziffer ausmacht.

In Tabelle 8 sind die Resultate dieser Arbeit mit den Ergebnissen einiger neueren Untersuchungen anderer Autoren verglichen. Ein Blick auf die Tabelle zeigt sogleich, daß die β_i-Werte dieser Arbeit beträchtlich kleiner als die übrigen sind, wenn einen Augenblick von den Autoren abgesehen wird, die vollständige Dissoziation gefunden haben und also $\beta_i = 0$ setzen.

Bei einem Vergleich der quantitativen Resultate sollten eigentlich sämtliche β_i-Werte auf dieselbe Ionenstärke (z. B. 0) reduziert werden. Einige Aktivitätsberechnungen in 3 mol. $NaClO_4$ schienen doch darauf hinzudeuten, daß die β_i-Werte auch nach dieser Korrektion noch meist kleiner als die übrigen in Tabelle 8 zitierten Bestimmungen ausfielen. Weil die Aktivitätsberechnungen, die mit Hilfe gewisser in der Literatur gefundenen Normalpotentiale ausgeführt wurden, als ziemlich ungenau betrachtet werden müssen, waren nur die ursprünglichen für die Ionenstärke 3 geltenden β_i-Werte in der Tabelle angegeben.

Wie früher (S. 167) hervorgehoben wurde, bewirkt eine etwaige Komplexbildung zwischen Cadmium- und Perchlorationen, daß die wirklichen Beständigkeitskonstanten größer als die hier gefundenen

β_i-Werte werden. Die soeben erwähnte Aktivitätsberechnung macht indessen eine solche Komplexbildung sehr unwahrscheinlich.

Diese Verhältnisse scheinen dazu zu berechtigen, nach Umständen zu suchen, die die älteren β_i-Werte der Tabelle 8 zu hoch erscheinen lassen.

Ein solcher Umstand ist der, daß von einigen Autoren jeweils nur ein Komplex in einem ziemlich großen Konzentrationsgebiet angenommen wird. So nehmen z. B. HARNED und FITZGERALD (siehe Tabelle 8) nur $CdCl^+$ an, wenn $y < 0{\cdot}2$ ist, während nach dem Zusammensetzungsdiagramm 1 in dieser Arbeit bei dieser Konzentrationsgrenze etwa 30% der Komplexe chlorreicher als $CdCl^+$ ist. Wenn das Zusammensetzungsdiagramm wenigstens qualitativ auch bei kleinen Ionenstärken gilt, muß dies zur Folge haben, daß HARNEDs und FITZGERALDs β_1-Wert zu hoch ist, und Entsprechendes gilt auch für einige andere Bestimmungen der Tabelle 8.

Auch ein zweiter Umstand, der geeignet ist, die Diskrepanz zu erklären, mag angeführt werden, der auf einer Tatsache basiert, die von den Autoren, die vollständige Dissoziation verfechten, hervorgehoben wird. Diese Autoren gehen von einer von LA MER u. a.[1]) entwickelten DEBYE-HÜCKEL-Gleichung aus, was im Falle des Cadmiums nach ihnen notwendig ist, weil die Kleinheit des Cadmiumions zur Folge hat, daß die Abkürzung der Reihenentwicklung bei der Herleitung der gewöhnlichen DEBYE-HÜCKEL-Gleichung nicht mehr zulässig ist. Dieser Effekt ist gleichbedeutend mit ungewöhnlich großen interionischen Kräften, und solche Kräfte werden also statt Komplexbildung in verdünnten Lösungen angenommen, um die etwas anormalen Verhältnisse der Cadmiumsalzlösungen zu erklären. Die Autoren dagegen, die Komplexe annehmen, und Komplexkonstanten bei der Ionenstärke 0 berechnen, haben keinen Anlaß gehabt, dem Cadmiumion eine besondere Anziehungskraft zuzuschreiben, und haben darum bei ihren Aktivitätsberechnungen den normalen Akitivitätskoeffizienten eines zweiwertigen Ions in ihren Gleichungen eingeführt. Wenn aber in Cadmiumsalzlösungen große interionische Kräfte auftreten, wird die Folge sein, daß ein Effekt, der eigentlich den Aktivitätskoeffizienten zugeschrieben werden sollte, statt dessen in den zu hohen Komplexkonstanten erscheint.

[1]) Siehe z. B. GRONWALL, LA MER und SANDVED, Physik. Z. **29** (1928) 358. V. LA MER, T. H. GRONWALL und L. GREIFF, J. physic. Chem. **35** (1931) 2245 oder V. LA MER und G. PARKS, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 2040.

Tabelle 8. Vergleich der Resultate dieser Arbeit mit denjenigen einiger früheren Untersuchungen.

Salz	Autor	Kadmiumgehalt (x Mol/l)	A-Gehalt (y Mol/l)	Gefundene Komplexe	Bestimmungsmethode	β_i				Ionenstärke, bei der β_i gilt
						β_1	β_2	β_3	β_4	
$CdCl_2$	Cornec, Urbain[1])	bis 1·5	1·5—4·4	$CdCl_3^-$	Kryoskopie					
	Rouyer[2]) und Rouyer, Bourion[3])	bis 2·2	0·4—4·4	$CdCl_3^-$, $CdCl_4^{2-}$	Ebulliosk.					
	Spacu, Popper[4])	—	—	$CdCl_3^-$, $CdCl_4^{2-}$, $CdCl_5^{3-}$	Refraktion					
	Doehlemann, Fromherz[5])	0·02—4·2	0·4—10	$CdCl^+$ und $CdCl_3^-$ oder $CdCl_2$ und $CdCl_4^{2-}$	Lichtabs.					
	Righellato, Davies[6])	bis 0·005	bis 0·01	$CdCl^+$	Leitverm.	99	—	—	—	0
	Schrijver, Arkel[7])	bis 0·006	bis 0·12	Vollständige Diss.	„					
	Riley, Gallafent[8])	0·01	0·01—2	$CdCl^+$, $CdCl_2$, $CdCl_3^-$, $CdCl_4^{2-}$	Pot. Titr.	100	400	500	1000	0·04—2
	Knobloch[9])	0·001 bis 0·006	0·3—0·9	$CdCl_4^{2-}$	„ „	—	—	—	850	0·3—0·9
	Brüll[10])	—	—	$CdCl^+$	EMK	350				
	Brüll[11])	bis 0·1	bis 0·4	$CdCl^+$, $CdCl_2$, $CdCl_4^{2-}$	„					
	Harned, Fitzgerald[12])	bis 0·1	bis 0·2	$CdCl^+$	„	90	—	—	—	0
	Quintin[13])	bis 0·005	bis 0·01	Vollständige Diss.	„					
	Leden	0·01—0·4	0·01—0·6	$CdCl^+$, $CdCl_2$, $CdCl_3^-$, $CdCl_4^{2-}$	Pot. Titr.	38·5	170	260	—	3
$CdBr_2$	Cornec, Urbain[1])	bis 1·5	0·8—3	$CdBr_4^{2-}$	Kryoskopie					
	Rouyer[2])	bis 1·8	0·6—3·5	$CdBr_4^{2-}$	Ebulliosk.					
	Spacu, Popper[4])	—	—	$CdBr_3^-$, $CdBr_4^{2-}$, $CdBr_5^{3-}$	Refraktion					
	Job[14])	0·1	0·8	$CdBr_4^{2-}$	Lichtabs.					
	Doehlemann, Fromherz[5])	0·003—2·7	0·006—11	$CdBr^+$ und $CdBr_3^-$ oder $CdBr_2$ und $CdBr_4^{2-}$	„					
	Bates[15])	bis 0·01	bis 0·02	$CdBr^+$	EMK	140				
	Riley, Gallafent[8])	0·01	0·01—2	$CdBr^+$, $CdBr_2$, $CdBr_3^-$	Pot. Titr.	150	1250	2500	10?	0·04—2
	Leden	0·001 bis 0·005	0·01—0·7	$CdBr^+$, $CdBr_2$, $CdBr_3^-$, $CdBr_4^{2-}$, $CdBr^+$	„ „	57	220	2100	5000	3

	Riley, Gallafent[8])	0·01	0·01—2	$CdBr^+$, $CdBr_2$, $CdBr_3^-$	Pot. Titr.	140				
	Leden	0·001 bis 0·05	0·01—0·7	$CdBr^+$, $CdBr_2$, $CdBr_3^-$, $CdBr_4^{2-}$, $CdBr_3^-$	„ „	57	220	2100	5000	3
CdJ_2	Cornec, Urbain[1])	bis 1·5	0·5—3	CdJ_4^{2-}	Kryoskopie					
	Bourion, Rouyer[3])	bis 1·5	0·8—3	CdJ_4^{2-}	Ebulliosk.					
	Doucet[16])	—	—	CdJ_4^{2-}	Kryosk. EMK					
	Braune, Engelbrecht[17])	20 g CdJ_2 + 40 g KJ in 100 g Lösung und reines CdJ_2		CdJ_4^{2-}	Ramansp.					
	Delwaulle, François, Wiemann[18])	CdJ_2- + KJ-Lösung		CdJ_2 + 1 Komplexion	„					
	Job[14])	bis 0·05	0·1	CdJ_4^{2-}	Lichtabs.	—	—	—	$8 \cdot 10^4$	0·1
	Doehlemann, Fromherz[5])	0·001—1·7	0·002 6·8	CdJ^+ und CdJ_3^- oder CdJ_2 und CdJ_4^{2-}	„					
	Spacu, Popper[4])	—	—	CdJ_3^-, CdJ_4^{2-}, CdJ_5^{3-}	Refraktion					
	McBain, Rysselberge, Squance[19])	0·005—0·5	0·01—1	CdJ^+, CdJ_2, CdJ_3^-	Überf. EMK					
	Riley, Gallafent[8])	0·01	0·01—2	CdJ^+, CdJ_2, CdJ_3^-, CdJ_4^{2-}	Pot. Titr.	260	2500	10^5	$1{\cdot}4 \cdot 10^6$	0·04—2
	Knobloch[9])	0·001 bis 0·006	0·1—0·9	CdJ_4^{2-}	„ „	—	—	—	$2{\cdot}3 \cdot 10^6$	0·1—0·9
	Bates, Vosburgh[20])	bis 0·1	bis 0·05	CdJ^+, CdJ_2, CdJ_3^- oder	EMK	190	8000	10^5	0	0
				CdJ^+, CdJ_2, CdJ_4^{2-}		190	8000	0	$1{\cdot}3 \cdot 10^6$	

[1]) E. Cornec und G. Urbain, Bull. Soc. chim. France (4) **25** (1919) 215. [2]) E. Rouyer, Ann. Chim. (10) **13** (1930) 423. [3]) F. Bourion und E. Rouyer, Ann. Chim. (10) **10** (1928) 182. [4]) G. Spacu und E. Popper, Chem. Zbl. **1934** II, 3349. [5]) E. Doehlemann und H. Fromherz, Z. physik. Chem. (A) **171** (1934) 353. [6]) E. C. Righellato und C. W. Davies, Trans. Faraday Soc. **26** (1930) 592. [7]) L. A. Schrijver und A. E. van Arkel, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **57** (1938) 291. [8]) H. L. Riley und V. Gallafent, J. chem. Soc. London **1932**, 514. [9]) W. Knobloch, Lotos **78** (1930) 110. [10]) L. Brüll, Gazz. chim. ital. **64** (1934) 615. [11]) L. Brüll, Gazz. chim. Ital. **64** (1934) 734. [12]) H. Harned und M. Fitzgerald, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 2624. [13]) M. Quintin, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **200** (1935) 1754. [14]) P. Job, Ann. Chim. (10) **9** (1928) 201. [15]) R. Bates, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 308. [16]) Y. Doucet. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **207** (1938) 362. [17]) H. Braune und G. Engelbrecht, Z. physik. Chem. (B) **11** (1931) 416. [18]) M.-L. Delwaulle, F. François und J. Wiemann, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **206** (1938) 186. [19]) J. McBain, P. van Rysselberge und W. A. Squance, J. physic. Chem. **35** (1931) 999. [20]) R. Bates und W. Vosburgh, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 137.

Tabelle 8 (Fortsetzung).

Salz	Autor	Cadmium-gehalt (x Mol/l)	A-Gehalt (y Mol/l)	Gefundene Komplexe	Bestimmungsmethode	β_i				Ionenstärke, bei der β_i gilt
						β_1	β_2	β_3	β_4	
CdJ_2	Leden	0·005—0·1	0·01—0·4	CdJ^+, CdJ_2, CdJ_3^- CdJ_4^{2-}	Pot. Titr.	120	500	10^5	$3{\cdot}1 \cdot 10^6$	3
$Cd(SCN)_2$	Knobloch [1])	—	—	Vollständige Diss.	Pot. Titr.					
	Brintzinger, Ratanarat [2])	0·025	1·5	$Cd(SCN)_4^{2-}$	Dialyse					
	Leden	0·005—0·1	0·01—0·6	$CdSCN^+$, $Cd(SCN)_2$ $Cd(SCN)_3^-$	Pot. Titr.	24·5	96	380	—	3
$Cd(NO_3)_2$	Righellato, Davies [3])	—	—	$CdNO_3^+$	Leitverm.	2·5	—	—	—	0
	Leden	0·01	0·1—0·6	$CdNO_3^+$	Pot. Titr.	1·3	—	—	—	3
$CdSO_4$	Rouyer [4])	bis 2·5	2·5	$Cd(SO_4)_2^{2-}$	Ebulliosk.	Schwacher Komplex				
	Brintzinger, Osswald [5])	0·05	1	$Cd_2(SO_4)_4^{4-}$	Dialyse	Starker Komplex				
	Davies [6])	bis 0·005	bis 0·005	$CdSO_4$	Leitverm.	204	—	—	—	0
	Davies [6])	bis 0·05	bis 0·05	$CdSO_4$	EMK [7])	196	—	—	—	0
	La Mer, Parks [7])	bis 0·01	bis 0·01	Vollständige Diss.	„					
	Plake [8])	bis 0·3	bis 0·3	Vollständige Diss.	Ebulliosk. Verd.-Wärme					
	Leden	0·001—0·1	1	Einkadmiges Komplex	EMK	Schwacher Komplex				
	Leden	bis 0·05	bis 0·1	$CdSO_4$	Pot. Titr.	8	—	—	—	3

[1]) W. Knobloch, Lotos **78** (1930) 110. [2]) H. Brintzinger und C. Ratanarat, Z. anorg. allg. Chem. **223** (1935) 106. [3]) E. C. Righellato und C. W. Davies, Trans. Faraday Soc. **26** (1930) 592. [4]) E. Rouyer, Ann. Chim. (10) **13** (1930) 423. [5]) H. Brintzinger und H. Osswald, Z. anorg. allg. Chem. **221** (1935) 21. [6]) C. Davies, J. chem. Soc. London **1938**, 2093. [7]) Die Messungen ausgeführt von V. La Mer und G. Parks, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 2040. [8]) E. Plake, Z. physik. Chem. (A) **162** (1932) 279; **172** (1935) 113.

Eine Stütze dieses Gedankenganges ist, daß der Unterschied zwischen die Ansichten verschiedener Autoren besonders groß beim Cadmiumsulfat ist, wo man auch erwarten kann, daß wegen der Zweiwertigkeit der beiden Ionen die interionischen Kräfte am größten sei. Diese Schwierigkeit bei Aktivitätsberechnungen in Cadmiumsalzlösungen gilt nicht nur für EMK-Messungen, denn auch bei anderen Methoden müssen ähnliche Gleichungen angewandt werden, z. B. bei Leitfähigkeitsmessungen die von ONSAGER.

Nach dieser Erörterung könnten die hier gefundenen β_i-Werte als ein Maß der rein chemischen Affinitäten der Cadmiumkomplexe bei Ionenstärke 3 angesehen werden. Die älteren bei Ionenstärke 0 geltenden β_i-Werte wären hauptsächlich deshalb höher gefunden worden, weil darin auch Effekte mitberechnet wurden, die eigentlich den Aktivitätskoeffizienten, d. h. den elektrostatischen Anziehungskräften, zugeschrieben werden sollten.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und auf andere Cadmiumsalze ausgedehnt.

Zum Schluß sei es mir erlaubt, meinen besten Dank Herrn Prof. Dr. SVEN BODFORSS, Lund, für die Anregung zu dieser Arbeit und für alles freundliche Entgegenkommen auszusprechen. Den Herren Prof. Dr. E. LARSSON, Gotenburg, und Dozent Dr. B. ADELL, Lund, möchte ich herzlichst für manche wertvolle Ratschläge danken.

Lund, Chemisches Institut der Universtität, Anorganische Abteilung.

Januar 1941.

Zur Nomenklatur der optischen Verfahren zur Ausführung colorimetrischer Analysen.

Von

R. Havemann.

(Eingegangen am 26. 2. 41.)

G. KORTÜM hatte vorgeschlagen, den von THIEL eingeführten Begriff „Absolutcolorimetrie" ganz fallen zu lassen, indem er darauf hinweist, daß es sich dabei nicht um „absolute" Messungen von Lichtextinktionen handle und auch nicht um Colorimetrie, unter welchem Begriff er ausschließlich die mit einer Vergleichslösung arbeitenden Verfahren verstehen will. Statt dessen bezeichnet KORTÜM die absolutcolorimetrischen Verfahren — auch solche mit polychromatischem Licht — als Spektrophotometrie. Der Verfasser wendet sich gegen diese Erweiterung des klar abgegrenzten Begriffes Spektrophotometrie. Unter Berücksichtigung des praktischen Bedürfnisses nach einer Unterscheidung schlägt Verfasser nach Würdigung der besonders bei lichtelektrischen Colorimetern gegebenen Verhältnisse vor, den Begriff „Absolutcolorimetrie" zum Unterschied von der „Vergleichscolorimetrie" für die ohne Vergleichslösung mit Hilfe von Eichkurven arbeitenden Verfahren beizubehalten. Weiterhin wird vorgeschlagen, alle Apparate als Colorimeter zu bezeichnen, die für die Ausführung colorimetrischer Analysen konstruiert sind und die Anwendung beider colorimetrischer Meßmethoden ermöglichen, zur Unterscheidung von Photometern, die zur Messung von Helligkeiten bzw. Extinktionskoeffizienten dienen.

Durch die stetige Vervollkommnung und Neuentwicklung der apparativen Hilfsmittel haben sich die colorimetrischen Analysenmethoden aus dem einstigen Zustand der rohen Approximativbestimmung zu exakten quantitativen Analysenverfahren entwickelt, die manches klassische gravimeterische oder titrimetrische Verfahren verdrängen konnten. Leider besteht hinsichtlich der Bezeichnung und Unterscheidung der verschiedenen alten und neuen optischen Meßverfahren noch ein erhebliches Durcheinander, wodurch dem Praktiker die richtige Beurteilung der Aufgaben und der Leistungsfähigkeit der verschiedenen Methoden sehr erschwert wird. G. KORTÜM[1]) hat sich in verschiedenen Veröffentlichungen bemüht, eine

[1]) G. KORTÜM und M. KORTÜM-SEILER, in BAMANN und MYRBÄCK, Die Methoden der Fermentforschung, S. 563. G. KORTÜM und J. GRAMBOW, Z. angew. Ch. **53** (1940) 183. G. KORTÜM und M. SEILER, Z. angew. Ch. **52** (1939) 687.

reinliche Scheidung der verschiedenen Verfahren herbeizuführen, wobei er in dankenswerter Weise auf eine Reihe von Fehlerquellen hingewiesen hat, die den verschiedenen Verfahren ihrer Natur nach innewohnen und leider allzuoft übersehen werden. Weniger Anklang dürften jedoch gewisse Vorschläge KORTÜMS zur Nomenklatur der Meßverfahren gefunden haben. KORTÜM wendet sich insbesondere gegen den von THIEL[1]) eingeführten Begriff Absolutcolorimetrie, den er im Gegensatz zu der sonst von ihm angestrebten Strenge der Definition (auch bei photoelektrischer Colorimetrie mit polychromatischen Glühlicht) in den Bereich der Spektrophotometrie aufnehmen will. Da der Titel „Spektrophotometrie" eine besonders klare Definition und Abgrenzung erfordert, wenn nicht ganz unzulässige Vorstellungen über die Möglichkeiten und Leistungsfähigkeit eines Gerätes entstehen sollen, können die Ausführungen KORTÜMS nicht unwidersprochen bleiben.

Wie der Name sagt, handelt es sich bei einem Colorimeter zunächst ganz allgemein um einen Apparat, mit dem die Farbe einer Lösung gemessen werden soll, genauer gesagt, mit dem man die Konzentration gefärbter Stoffe bestimmen kann. Vor der Existenz irgendwelcher besonderer Colorimeter wurden colorimetrische Analysen in der Weise ausgeführt, daß die Farbe der Analysenlösung verglichen wurde mit der Farbe einer größeren Anzahl von Vergleichslösungen bekannten Farbstoffgehaltes. Dies Verfahren war schon dadurch ungenau, daß der Gehalt der analysierten Lösung nur in den Stufen der Vergleichsreihe angegeben werden konnte, wobei Zwischenwerte einer ziemlich rohen Schätzung überlassen waren. Die ersten Colorimeter (Duboscq-Colorimeter mit Eintauchstäben, Autenrieth-Colorimeter mit keilförmiger Vergleichsküvette) machen Gebrauch von dem BEERschen Gesetz in seiner einfachsten Form, daß nämlich die Lichtabsorption einer Lösung — uns damit auch die Farbe des durchfallenden Lichtes — nur von der Anzahl der lichtabsorbierenden Teilchen abhängt, die der durch die Lösung fallende Lichtstrahl auf seinem Wege zu passieren hat, nicht aber abhängt von der Dicke der Schicht, in der diese Teilchen verteilt sind. Hieraus folgt, daß bei Gleichheit der Farbe des durch zwei verschieden dicke Schichten hindurchgefallenen Lichtes sich die Konzentrationen der beiden Lösungen umgekehrt zueinander verhalten

[1]) A. THIEL, Absolutcolorimetrie. Berlin 1939.

wie die Schichtdicken. Es ist ohne weiteres einleuchtend, daß bei dieser Methode ein systematischer Fehler nur entstehen kann, wenn das Beersche Gesetz für den untersuchten Farbstoff nicht streng gültig ist. Die Farbe des einfallenden Lichtes hat dagegen nur insofern Einfluß auf die Genauigkeit des Ergebnisses, als durch die unnötige Durchstrahlung der Lösung mit Licht solcher Wellenlängen, das gar nicht oder nur wenig von dem untersuchten Farbstoff absorbiert wird, bei gegebener Empfindlichkeit des lichtempfindlichen Organes (Auge oder Photozelle) die Empfindlichkeit für Unterschiede in der Konzentration der untersuchten Lösung herabgesetzt wird. Die Genauigkeit, mit der nach diesem Verfahren die Konzentration einer Lösung bestimmt werden kann, erreicht also ihren Maximalwert, wenn das einfallende Licht in seinen sämtlichen spektralen Anteilen durch die Lösung gleichstark geschwächt wird. Bei Verwendung von Lichtfiltern wäre dann zu fordern, daß die Lichtabsorption des Farbstoffes in dem vom Filter durchgelassenen Spektralbereich unabhängig von der Wellenlänge ist.

Da die Lichtabsorption nur in den seltensten Fällen in einem größeren Spektralgebiet unabhängig von der Wellenlänge ist, erreicht man die optimale Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung durch Vergleich zweier Farbstofflösungen nur bei Verwendung monochromatischen Lichtes. Wird für die colorimetrische Messung das Gebiet eines Absorptionsmaximums oder -minimums gewählt, so genügt die Verwendung der sogenannten monochromatischen Filter, um in das Gebiet der optimalen Meßgenauigkeit zu gelangen. In dem Maße, wie man durch Wahl geeigneter Filter und Lichtquellen die Bedingung der Unabhängigkeit der Absorption von der Wellenlänge in dem gewählten Spektralbereich erfüllt hat, kann an Stelle der Vergleichslösung irgendein der in der Photometrie entwickelten Lichtabschwächungsmittel treten. Die Messung wird hierdurch unabhängig von der Vergleichslösung, das Verfahren wird nach Thiel als Absolutcolorimetrie bezeichnet (Lichtabschwächungsmittel: „ideale Graulösung").

Es ist nun in der Praxis keineswegs immer möglich, die Unabhängigkeit der Extinktion von der Wellenlänge so weitgehend zu gewährleisten (außer bei Verwendung streng monochromatischen Lichtes aus einem Linienspektrum), daß bei der Messung nicht Abweichungen vom Beerschen Gesetz auftreten, die außerhalb der Genauigkeit der Messung liegen. Man ist dann gezwungen, mit Hilfe

von Eichkurven zu arbeiten, die die entstehenden Abweichungen berücksichtigen. Statt der im Idealfall der Anwendbarkeit des BEERschen Gesetzes geradlinigen Eichkurve erhält man dann mehr oder weniger gekrümmte Eichkurven, die selbstverständlich auch genaue Messungen gestatten. Bei einer Abweichung der Eichkurve um $p\%$ von der BEERschen Geraden sinkt auch die Meßgenauigkeit (bei gegebener Empfindlichkeit des Strahlungsempfängers für Helligkeitsunterschiede) nur um $p\%$. Da größere Abweichungen p bei visuellen Messungen wegen der dann auftretenden Verschiedenfarbigkeit der Gesichtsfeldhälften gar nicht in Frage kommen, arbeitet das absolutcolorimetrische Verfahren praktisch mit der optimal erreichbaren Genauigkeit. Allerdings haben Änderungen der Temperatur des Leuchtfadens der Lichtquelle, ganz allgemein Änderungen in der Energieverteilung des Lichtquellenspektrums, einen erheblichen Einfluß auf den Verlauf dieser Eichkurven, worauf KORTÜM und GRAMBOW[1]) und neuerdings auch der Verfasser[2]) hingewiesen haben. Der einzige praktische Vorteil, den darum die Verwendung von Vergleichslösungen an Stelle der Graulösung bietet, ist die Unabhängigkeit der Messung von Änderungen der Glühfadentemperatur. Es gibt jedoch heute Möglichkeiten, die Glühfadentemperatur auf einen bestimmten Wert einzustellen bzw. deren Änderungen zu berücksichtigen.

Das bekannteste nach dem von THIEL als „Absolutcolorimetrie" bezeichneten Verfahren arbeitende Gerät ist das Stufenphotometer nach PULFRICH. Wegen der Verwendung von Meßblenden als Lichtabschwächungsmittel begegnen wir hier der Bezeichnung „Photometer" bei einem Gerät, das wegen der großen Breite der von den sogenannten S-Filtern (Schwerpunktsfilter) hindurchgelassenen Spektralgebietes nur in den seltenen Fällen der Unabhängigkeit der Extinktion von der Wellenlänge wirklich Helligkeiten bzw. Absolutwerte der Lichtabschwächung zu messen gestattet. Auch der Einfluß der spektralen Empfindlichkeitskurve des Beobachters tritt als subjektiver Fehler bei solchen Messungen in Erscheinung.

Das PULFRICH-Photometer und andere nach dem Verfahren der Absolutcolorimetrie arbeitende Colorimeter lassen sich bei Verwendung eines Monochromators als Lichtquelle in Spektrophotometer

[1]) G. KORTÜM und J. GRAMBOW, Angew. Ch. **52** (1939) 687. [2]) R. HAVEMANN, Angew. Ch. **54** (1941) 105.

verwandeln, mit deren Hilfe man Absorptionsspektren in besonders eleganter Weise ausmessen kann. Die eigentliche Aufgabe der Spektrophotometrie ist die Charakterisierung und Identifizierung von Farbstoffen durch ihr Absorptionsspektrum (oder die sogenannte „typische Farbkurve", die die Abhängigkeit des Logarithmus der Extinktion von der Wellenlänge darstellt, und deren Verlauf deshalb unabhängig von der Farbstoffkonzentration ist). Durch spektrophotometrische Messungen kann die Reinheit von Farbstoffen geprüft werden und der Gehalt der einzelnen Komponenten in Farbstoffgemischen durch optische Messung bestimmt werden. Für die Spektrophotometrie ist beste Monochromasie des vom Monochromator gelieferten Lichtes erste Voraussetzung. Es widerspricht darum dem Wesen der Spektrophotometrie, wenn man nach KORTÜM[1]) und HEILMEYER[2]) die mit Glühlampen und monochromatischen Filtern ausgestatteten Colorimeter als Spektrophotometer bezeichnet.

Die Unmöglichkeit der Ausdehnung des Begriffes Spektrophotometrie auf das absolutcolorimetrische Meßverfahren wäre vielleicht weniger evident geworden, wenn sich nicht inzwischen durch die Entwicklung der lichtelektrischen Colorimeter die Möglichkeit der Anwendung sehr stark polychromatischen Lichtes bei absolutcolorimetrischer Methodik ergeben hätte. Auch diese Verfahren sind von KORTÜM in die Abteilung Spektrophotometrie eingereiht worden[3]).

Das ganze Dilemma zwischen Colorimetrie und Photometrie wäre wohl nie entstanden, wenn das menschliche Auge nicht farbensichtig wäre. Dann wäre die die wesentlichste Eigenschaft der Farbstoffe, Licht zu absorbieren, ungeachtet der Wellenlänge der absorbierten Strahlung, der Ausgangspunkt aller Colorimetrie gewesen. Die Messung der Lichtabschwächung — wenn auch in keinem „absoluten" Maß — wäre dann auch bei Verwendung von Glühlicht ohne Lichtfilter mit Hilfe irgendeiner photometrischen Lichtabschwächungsvorrichtung möglich gewesen. Wegen der Farbensichtigkeit des menschlichen Auges ist eine solche absolute Colorimetrie, wie bereits

---

[1]) G. KORTÜM und M. KORTÜM-SEILER, in BAMANN und MYRBÄCK, Die Methoden der Fermentforschung, S. 563. G. KORTÜM und J. GRAMBOW, Angew. Ch. **53** (1940) 183. G. KORTÜM und M. SEILER, Angew. Ch. **52** (1939) 687. [2]) L. HEILMEYER, Medizinische Spektrophotometrie. Jena 1933. [3]) G. KORTÜM und J. GRAMBOW, Angew. Ch. **53** (1940) 185.

erwähnt, erst bei Verwendung von Lichtfiltern möglich, die ein so schmales Spektralband aus dem Glühlichtspektrum ausblenden, in dessen Bereich das Auge noch keine Farbänderung bei Änderung der Wellenlänge wahrnimmt. Diese Bedingung kann im Bereich der Farbreceptoren der Netzhaut, also im reinen Rot, Grün und Blau, durch verhältnismäßig breite Filter, im Bereich der Mischfarben Gelb und Blaugrün mit Hilfe von Lichtfiltern überhaupt nicht erreicht werden. Durch Anwendung der als farbenblind bezeichenbaren Photozellen als Strahlungsempfänger ist man bei der absolutcolorimetrischen Methode überhaupt nicht mehr an eine Beschränkung der Filterbreite gebunden. Hier ist es sogar grundsätzlich möglich, mit ungefiltertem Glühlicht zu arbeiten.

Bei Verwendung einer konstanten und reproduzierbaren Lichtquelle, deren Emissionsspektrum festgelegt ist, und bei Verwendung von Photozellen, deren spektrale Empfindlichkeitskurve unveränderlich und reproduzierbar ist, erhält man eine eindeutige Beziehung zwischen Farbstoffkonzentration und Ausschlag des photoelektrischen Meßsystems. Die Eichkurve einer solchen Meßeinrichtung wird auch bei Einteilung der Ableseskala in Extinktionseinheiten (außer bei Farbstoffen, die in dem gewählten Spektralbereich grau sind) keine gerade Linie sein. Sie wird vielmehr stets konvex gekrümmt sein. Mit steigender Farbstoffkonzentration wird die Eichkurve um so schneller flacher, je selektiver die Absorption auf einen Teil des eingestrahlten Spektralbezirks beschränkt ist. Da die Meßgenauigkeit einer solchen photoelektrischen Meßvorrichtung um so größer ist, je größer die zu messenden Lichtintensitäten sind, wird durch Einschaltung von Lichtfiltern mit selektiver Durchlässigkeit grundsätzlich keine Steigerung der Meßgenauigkeit zu erwarten sein. Hierdurch wird nur eine Zunahme der optischen Empfindlichkeit mit einer Abnahme der elektrischen Empfindlichkeit erkauft. Bei zweckmäßiger Konstruktion eines solchen Colorimeters ist es jedoch zu erreichen, daß die Genauigkeit der elektrischen Messung sehr groß ist und keinen die Meßgenauigkeit des Systems begrenzenden Einfluß hat. Bei Verwendung einer Kompensationsschaltung mit zwei Photozellen und optischer Kompensation der Meßzelle, wie sie vom Verfasser[1]) angegeben worden ist, erreicht man dies bereits durch die Verwendung eines genügend empfindlichen Nullinstrumentes.

[1]) R. Havemann, Biochem. Z. **301** (1939) 105; **306** (1940) 224.

Die praktische Genauigkeit einer solchen Anordnung wird dann erst bei Messung sehr geringer Intensitäten (Fluorescenzmessung) durch die elektrische Empfindlichkeit beeinflußt. Trotzdem wird man die Verwendung größerer Lichtintensitäten zwecks Vermeidung allzu empfindlicher Nullinstrumente vorziehen. Insbesondere bei Verwendung einer Glühlampe als Lichtquelle erreicht man durch ein subtraktiv komplementäres Filter leicht eine genügende Genauigkeit, die durch weitere Einengung der Filterbreite nicht mehr wesentlich gesteigert werden kann.

Eine solche Meßvorrichtung ist natürlich, besonders wenn Meßgenauigkeiten unter 1% erreicht werden sollen, empfindlich gegen Schwankungen der Lampentemperatur. Verfasser hat sich hierzu bereits ausführlich geäußert[1]) und eine einfache Methode angegeben, die den Einfluß dieser Fehlerquelle zu berücksichtigen gestattet. Über ein weiteres Verfahren, das gestattet, eine definierte Glühfadentemperatur einzustellen, wird in nächster Zeit berichtet werden. Gegenüber der Vergleichcolorimetrie besitzt das absolutcolorimetrische Verfahren noch den Vorteil, auch ohne Gültigkeit des Beerschen Gesetzes zuverlässige Ergebnisse zu liefern. Die Richtigkeit der Meßergebnisse wird ausschließlich durch die Güte der Eichkurve bestimmt, bei deren Herstellung sich der Untersucher einer ganz besonderen Sorgfalt befleißigen wird.

Die außerordentliche Verbreitung, die Instrumente wie das Stufenphotometer gefunden haben, verdanken sie der Entbehrlichkeit der Vergleichslösung bei der Absolutcolorimetrie. Wieviel mehr ist die Forderung nach einer solchen Meßmethode bei photoelektrischen Colorimetern berechtigt, die außer gesteigerter Meßgenauigkeit eine Erleichterung und Beschleunigung der Messung ermöglichen sollen!

Da das bei lichtelektrischen Colorimetern berechtigte und allgemein übliche (selbst bei visuellen Colorimetern im Bereich der Farbreceptoren der Netzhaut mögliche) Verfahren der Colorimetrie mit polychromatischem Licht unmöglich als „Spektrophotometrie" bezeichnet werden kann, da andererseits eine klare Abgrenzung gegenüber der alten Colorimetrie mit Vergleichslösung unbedingt notwendig ist, schlägt Verfasser vor, den Begriff **Absolutcolorimetrie** als zusammenfassende Bezeichnung aller **ohne Vergleichslösungen** mit

[1]) R. Havemann, Angew. Ch. **54** (1941) 105.

Hilfe von Eichkurven arbeitenden Verfahren beizubehalten. Dieser Vorschlag entspricht auch weitgehend dem in der Praxis sich einbürgernden Gebrauch des Wortes Absolutcolorimetrie, dessen ursprüngliche Fassung durch THIEL sich als zu eng erwiesen hat. Die Anwendbarkeit des einfachen BEERschen Gesetzes, dessen strenge Gültigkeit z. B. von THIEL in seiner Sammlung colorimetrischer Arbeitsvorschriften fast durchweg vorausgesetzt wird, ist auch bei Verwendung streng monochromatischen Lichtes bei genauen Messungen nur selten möglich, wie neuerdings besonders KORTÜM[1]) gezeigt hat. Durch die hier vorgeschlagene Fassung des Begriffes „Absolutcolorimetrie" soll nur die für die Praxis entscheidend wichtige Entbehrlichkeit einer Vergleichslösung betont werden. Daß durch den Vorsatz „Absolut" der unberechtigte Eindruck einer absoluten Messung einer physikalisch definierten Größe entstehen kann, ist sicher ein Nachteil der THIELschen Bezeichnung. Wir halten es aber für besser, einem in der Praxis bereits gebräuchlichen Terminus einen klaren Inhalt zu geben, als eine schlecht abgrenzbare Erweiterung des klar definierten Begriffes „Spektrophotometrie" zuzulassen.

Es erscheint uns auch nicht als zweckmäßig, Apparate, die zur Anwendung der absolutcolorimetrischen Methode konstruiert sind — insbesondere photoelektrische — als Photometer zu bezeichnen, da deren Meßwerte wegen der unbekannten und variablen Emission der Glühlampen wie der nicht streng reproduzierbaren spektralen Empfindlichkeitskurve der Photozellen in keiner einfachen und jederzeit angebbaren Beziehung zur Helligkeit des gemessenen durchfallenden Lichtes stehen. Besonders ist die Angabe von Extinktionswerten ($\log I_0/I$) außer bei Messungen mit monochromatischem Licht unzulässig. Statt dessen sollte lieber der unbenannte Meßwert angegeben werden.

Da sowohl das alte Vergleichscolorimeter nach DUBOSCQ oder AUTENRIETH wie auch moderne photoelektrische Colorimeter in gleicher Weise die Anwendung der alten Methode mit Vergleichslösung wie auch der absolutcolorimetrischen Methode gestatten, wird vorgeschlagen, bei der Wahl der Bezeichnung vom Anwendungszweck auszugehen und die Bezeichnung „Colorimeter" als Sammelbegriff für solche Apparate zu verwenden, die in erster Linie für die Aus-

[1]) G. KORTÜM, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 255.

führung colorimetrischer Analysen konstruiert sind. Denn der Unterschied zwischen Vergleichs- und Absolutcolorimetrie hinsichtlich Leistungsfähigkeit und Fehlerquellen, auf den KORTÜM durch die Wahl der Bezeichnungen hinweisen will, ist ja ganz unabgängig vom Konstruktionsprinzip des jeweils angewendeten Meßapparates. Die Eigenschaften eines Spektralphotometers erlangt ein Colorimeter erst durch Verwendung eines Monochromators als Lichtquelle. Das Spektralphotometer stellt damit die universellste Meßvorrichtung dar, wobei seine Verwendung als „Colorimeter" nur den Sonderfall der Extinktionsmessung bei einer bestimmten festgelegten Wellenlänge bildet.

Berlin, Pharmakologisches Institut der Universität.

Über die Viscosität von binären Flüssigkeitsgemischen und assoziierten Flüssigkeiten.

Von

R. Linke.

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 8. 3. 41.)

Es werden die Viscositäten der Systeme Aceton—Chloroform und Benzol—CCl_4 sowie die des Nitrobenzols gemessen. Die Diskussion auf Grund der ANDRADE-SHEPPARD-Gleichung ergibt für die Mischungen eine Verknüpfung der Viscosität mit dem Zustandsdiagramm sowie die Möglichkeit, thermisch dissoziierende Verbindungen an ihrem Viscositätstemperaturverhalten zu erkennen.

Im Anschluß an eine Arbeit[1]), in der die Viscositäten binärer Flüssigkeitsgemische untersucht wurden, die im Zustandsdiagramm ein Eutektikum aufweisen, werden in der vorliegenden Arbeit die inneren Reibungen binärer Systeme gemessen, deren Komponenten eine Verbindung miteinander eingehen. Die benutzten reinen Stoffe mußten die Bedingungen erfüllen, daß ihre Viscositäten der ANDRADE-SHEPPARD-Gleichung genügen, also $\log \eta = B/4{\cdot}57\,T + A$ ist (η Viscosität in $gcm^{-1}\,sec^{-1}$). Es wurden die Systeme Aceton—Chloroform und Benzol—Tetrachlorkohlenstoff untersucht, da die reinen Stoffe der ANDRADE-SHEPPARD-Gleichung genügen und da sich die Verbindungen durch ihre Stabilität unterscheiden. Die Verbindung Aceton—Chloroform liegt beim Verhältnis 1:1 und schmilzt bei $-99{\cdot}5°$ C[2]). Die Verbindung im System Benzol—CCl_4 liegt ebenfalls beim Verhältnis 1:1, macht sich aber nur durch einen Übergangspunkt bei $-45{\cdot}9°$ C bemerkbar[3]). Während bei der Mischung von Aceton mit Chloroform eine deutlich positive Wärmetönung beobachtet wird, die beim Verhältnis 1:1 ein Maximum aufweist[4]), ist im System Benzol—CCl_4 ein solches Verhalten nicht bekannt. Hieraus kann geschlossen werden, daß die Wechselwirkung der Komponenten im System Aceton—Chloroform bedeutend größer ist als im System Benzol—CCl_4.

---

[1]) R. LINKE, Z. physik. Chem. (A) **188** (1941) 17. [2]) W. F. WYATT, Trans. Faraday Soc. **24** (1928) 429. [3]) W. F. WYATT, Trans. Faraday Soc. **25** (1929) 48. [4]) B. H. CARROL und J. H. MATHEWS, J. Amer. chem. Soc. **46** (1924) 30.

Die Substanzen wurden vor der Verwendung destilliert und gingen innerhalb eines halben Grades über. Die Viscositäten wurden mit einem HÖPPLER-Präzisionsviscosimeter in Verbindung mit einem HÖPPLER-Thermostaten gemessen. Die Meßergebnisse zeigen die folgenden Tabellen. Es ergibt sich, daß sämtliche Mischungen in ihrem Viscositätstemperaturverhalten der ANDRADE-SHEPPARD-Gleichung genügen. Die Viscositäten sind in Centipoisen angegeben.

Tabelle 1. Aceton—Chloroform.

Die Überschriften geben Mol-% Chloroform.

0%		25%		50%	
t	η	t	η	t	η
11·3	0·3871	11·6	0·4754	12·0	0·5835
19·1	0·3636	19·5	0·4412	20·3	0·5307
21·0	0·3620	29·8	0·3982	30·5	0·4779
29·9	0·3350	40·0	0·3660	40·7	0·4341
30·8	0·3366				
38·2	0·3166				

75%		100%	
t	η	t	η
10·0	0·6822	12·2	0·6528
20·2	0·6037	19·7	0·5978
30·4	0·5427	30·6	0·5393
38·5	0·5052	40·1	0·4912
48·5	0·4644		

Tabelle 2. Benzol—Tetrachlorkohlenstoff.

Die Überschriften geben Mol-% CCl_4.

0%		20%		40%		50%	
t	η	t	η	t	η	t	η
12·7	0·7747	11·7	0·8496	11·0	0·9315	11·0	0·9580
20·0	0·6900	20·2	0·7416	20·1	0·8063	20·1	0·8381
30·0	0·5994	30·5	0·6404	29·5	0·7070	29·5	0·7278
40·0	0·5248	39·5	0·5692	39·2	0·6172	39·0	0·6431
49·4	0·4691	49·1	0·5085				

60%		80%		100%	
t	η	t	η	t	η
11·0	1·0116	10·5	1·1000	11·8	1·1735
19·9	0·8783	20·1	0·9430	19·5	1·0370
30·2	0·7543	30·1	0·8132	28·7	0·9088
39·2	0·6695	39·2	0·7173	39·0	0·7815

Aus den sich bei der Auftragung $\log \eta$ gegen $1/T$ ergebenden Geraden wurden die Konstanten A und B der ANDRADE-SHEPPARD-Gleichung ohne besonderes Ausgleichsverfahren berechnet. Sie sind in den folgenden Abbildungen in Abhängigkeit von den Mol-% aufgetragen und gelten für Poisen. Bei der Umrechnung in Centipoisen ist die A-Konstante um 2 zu vergrößern (A ◔, B ○).

Wie aus dem Verlauf der resultierenden Kurven hervorgeht, ist im System Aceton – Chloroform ein deutlicher Einfluß der Verbindungsbildung zu bemerken, da die B-Werte einem Maximum, die A-Werte einem Minimum in der Gegend der Konzentration der Verbindung zustreben. Im System Benzol – CCl_4 drückt sich die Verbindungsbildung nur schwach im Verlauf der A-Konstanten aus, während die B-Konstante innerhalb der Versuchsfehler als lineare Funktion der Konzentration darzustellen ist. Bei den früher[1]) untersuchten Mischungen, die ein Eutektikum aufweisen, ergaben sich teilweise lineare Beziehungen zwischen den Konstanten und der Konzentration und teilweise ein davon abweichendes Verhalten, jedoch ist der Kurvenverlauf ein ganz anderer als bei den hier untersuchten Systemen. Im System Cyclohexan – Benzol gehen die B-Konstanten durch ein Minimum und die A-Konstanten durch ein Maximum, während im System Aceton – Chloroform die B-Werte ein Maximum und die A-Werte ein Minimum aufweisen. Hieraus geht hervor, daß die zwischen den Komponenten eines Systems wirksamen Kräfte durch Messungen der Viscosität bei verschiedenen Tempera-

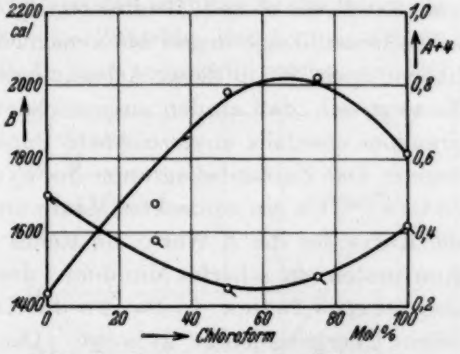


Abb. 1. System Aceton—Chloroform. A und B als Funktion der Mol-%.

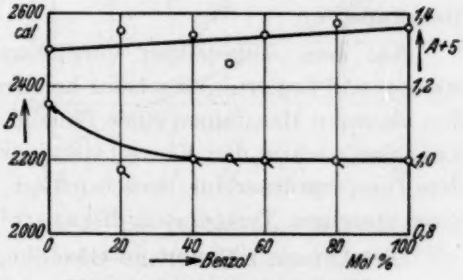


Abb. 2. System Benzol—CCl_4. A und B als Funktion der Mol-%.

[1]) R. LINKE, Z. physik. Chem. (A) 188 (1941) 17.

turen und Konzentrationen erfaßt werden können. Allerdings ist das Anwendungsgebiet sehr begrenzt, da die meisten organischen Substanzen, die zu einer Verbindungsbildung neigen, der ANDRADE-SHEPPARD-Gleichung nicht genügen.

Geschmolzene Metalle scheinen allgemein der ANDRADE-SHEPPARD-Gleichung zu folgen, so daß es lohnend erscheint, die Versuche von SAUERWALD und Mitarbeitern[1]), die die Viscositäten von geschmolzenen Legierungen bei verschiedenen Temperaturen gemessen haben, nach der in dieser Arbeit eingeschlagenen Art zu diskutieren. Es zeigt sich, daß an den ausgezeichneten Punkten des Zustandsdiagrammes ebenfalls ausgezeichnete Punkte der A- und B-Konstanten liegen. Das Zustandsdiagramm des Systemes $Cu-Sn$ weist bei etwa 50 Gew.-% Cu ein verdecktes Maximum auf, in diesem Punkt besitzt die Kurve für die B-Werte ein steiles Maximum und die für die A-Konstanten ein scharfes Minimum; das umgekehrte Verhalten findet sich bei etwa 75 Gew.-% Cu, wo die Kurve des Zustandsdiagrammes einen Übergangspunkt aufweist. Das System $Bi-Sn$ besitzt ein Eutektikum bei 42 Gew.-% Sn. Bei 48 Gew.-% Sn zeigt die Kurve der B-Konstanten ein Maximum und die der A-Konstanten ein Minimum.

Aus dem mitgeteilten Versuchsmaterial an organischen Substanzen und Legierungen scheint hervorzugehen, daß die sich zwischen den kleinsten Bausteinen einer Flüssigkeit abspielenden energetischen Vorgänge auch in den Viscositäten in Erscheinung treten, wenn man den Temperaturverlauf berücksichtigt und nicht das Verhalten bei einer einzelnen Temperatur diskutiert[2]).

Die ANDRADE-SHEPPARD-Gleichung ist nur dann erfüllt, wenn das intermolekulare Feld bei einer Temperaturänderung erhalten bleibt, da nur dann die Größen A und B konstant sein können. Wie aus dem bis jetzt vorliegenden Versuchsmaterial hervorgeht[3]) wird diese Bedingung von solchen Substanzen erfüllt, die nach der Größe der TROUTON-Konstanten und dem Befolgen der EÖTVÖSSchen Regel als normal anzusehen sind. Außerdem folgen der ANDRADE-SHEPPARD-Gleichung Quecksilber und Essigsäure, die entweder der einen oder der anderen der angeführten Regeln nicht gehorchen und daher als

[1]) Z. B. A. BIENAIS und F. SAUERWALD, Z. anorg. allg. Chem. **161** (1927) 51. [2]) R. H. EWELL, J. chem. Physics **5** (1937) 967. [3]) LANDOLT-BÖRNSTEIN-Tabellen.

anormal anzusehen sind. Hierbei ist zu beachten, daß das Quecksilber praktisch monomolekular ist und die Kräfte zwischen den Atomen bei einer Temperaturänderung infolgedessen konstant bleiben, wodurch die Voraussetzung für die Gültigkeit der ANDRADE-SHEPPARD-Gleichung erfüllt ist. Die Essigsäure scheint in dem untersuchten Temperaturgebiet vom Schmelzpunkt bis zum Siedepunkt so wenig zur thermischen Dissoziation zu neigen, daß auch bei ihr das intermolekulare Feld erhalten bleibt. Für das Zutreffen der ANDRADE-SHEPPARD-Gleichung kann also die Bedingung aufgestellt werden, daß sich innerhalb des Temperaturbereiches der Messungen die Molekülgröße nicht ändern darf.

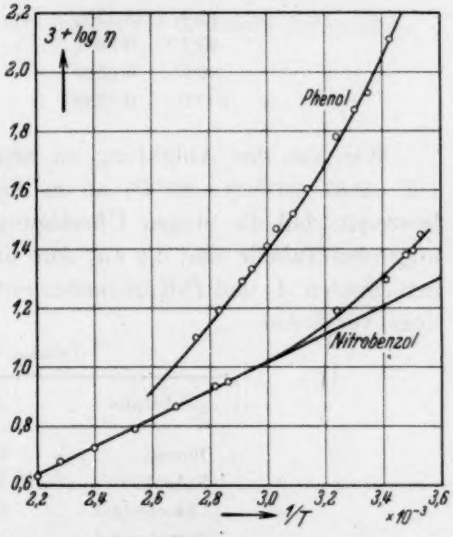


Abb. 3. Die Viscositäten von Phenol und Nitrobenzol dargestellt als $\log \eta = F(1/T)$.

Wie aus den Untersuchungen von KEMPTER und MECKE[1]) an Phenol hervorgeht, besteht hier ein Gleichgewicht zwischen Mehrfachmolekülen. Es wird also bei einer Temperatursteigerung ein Zerfall der assoziierten Bestandteile in dissoziierte erfolgen. Dann ist aber die Forderung der ANDRADE-SHEPPARD-Gleichung in bezug auf die Konstanz des zwischenmolekularen Feldes nicht mehr erfüllt, so daß die Konstanten A und B temperaturabhängig werden und die Funktion $\log \eta = F(1/T)$ nicht mehr linear ist. Diese Überlegung erweist sich, wie die Abb. 3 für Phenol zeigt[2]), als richtig. Es ergibt sich bei der Auftragung $\log \eta$ gegen $1/T$ eine gegen die $1/T$-Achse durch hängende Kurve, die bei höheren Temperaturen flacher wird. Bei Phenol spielt die Wasserstoffbindung eine Rolle, die die Verknüpfung der Moleküle zu größeren Komplexen bewirkt. Für die weiteren Untersuchungen wurde Nitrobenzol genommen, da hier die Aussicht besteht, daß wegen Fehlens einer Wasserstoffbindung bei höheren Temperaturen die thermische Dis-

[1]) H. KEMPTER und R. MECKE, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 229.
[2]) LANDOLT-BÖRNSTEIN-Tabellen.

soziation praktisch vollständig wird. Wenn dies der Fall ist, so ist das zwischenmolekulare Feld konstant und die ANDRADE-SHEPPARD-Gleichung gültig. Das bedeutet aber, daß die Kurve bei hoenh Temperaturen in eine Gerade übergehen muß. Die folgende Tabelle enthält die gemessenen Werte, die in Abb. 3 dargestellt sind.

Tabelle 3. Viscosität von Nitrobenzol. In Centipoisen.

$t°$ C	η	$t°$ C	η
11·6	2·4730	119·5	0·6233
14·4	2·3350	142·5	0·5314
80·1	0·8901	161·5	0·4759
82·0	0·8580	182·0	0·4248
100·0	0·7289		

Wie aus der Abbildung zu ersehen ist, geht die Kurve von $1/T = 2{\cdot}83 \cdot 10^{-3}$ ($t = 80°$ C) an in eine Gerade über. Hierdurch ist bewiesen, daß die obigen Überlegungen zu Recht bestehen. In der folgenden Tabelle sind die aus dem linearen Verlauf des Nitrobenzols berechneten A- und B-Konstanten mit denen anderer Benzolabkömmlinge verglichen.

Tabelle 4.

Substanz	$A+5$	B
Benzol	0·995	2460
Toluol	1·295	2000
Chlorbenzol	1·385	2030
Nitrobenzol	1·560	2230

Wie aus den angeführten Werten folgt, fügen sich die A- und B-Konstanten des Nitrobenzols zwanglos in die Reihe der anderen Benzolderivate ein.

Mit der Disskussion des Viscositätstemperaturverhaltens von Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen auf Grund der ANDRADE-SHEPPARD-Gleichung ist die Möglichkeit gegeben, die Änderung des zwischenmolekularen Feldes mit der Konzentration und mit der Temperatur zu verfolgen. Da ein Abweichen von der ANDRADE-SHEPPARD-Gleichung mit der Temperatur ein Zeichen für eine vorhandene Assoziation ist, kann dies Verhalten dazu benutzt werden, Flüssigkeiten auf Assoziation zu prüfen. Hierbei ist zu beachten, daß ein linearer Verlauf nicht notwendig für das Fehlen einer Assoziation

spricht, wie das Beispiel der Essigsäure zeigt. Der Vorteil der Viscositätsmessungen besteht darin, daß sie unmittelbar an der Substanz vorgenommen werden können, ohne daß diese mit einem Lösungsmittel gemischt zu werden braucht, wie dies z. B. bei Untersuchungen auf Grund des BEERschen Gesetzes oder der Molekularpolarisation der Fall ist.

Herrn Professor Dr. A. W. SCHMIDT danke ich für die Überlassung der Institutsmittel und Herrn Professor Dr. G. SCHEIBE für das HÖPPLER-Viscosimeter.

München, Technische Hochschule, Institut für Chemische Technologie.

Bücherschau.

E. Bamann und K. Myrbäck, Die Methoden der Fermentforschung. Leipzig: Georg Thieme 1940. Lieferungen 1 bis 3. IX, 736 Seiten. Lieferung 1: Geh. 18.— RM., Lieferung 2: Geh. 30.40 RM., Lieferung 3: Geh. 39. 20 RM.

E. Bamann und K. Myrbäck haben es unternommen, ein Werk über „Die Methoden der Fermentforschung" herauszugeben. Dabei ist der Rahmen dieses Handbuches viel weiter gespannt, als es der Titel von vornherein erwarten läßt. Behandelt sind sowohl Fermente als auch Substrate. Was die Substrate anbetrifft, so wurde keine eingehende Beschreibung z. B. der Fette oder Kohlehydrate angestrebt, sondern im wesentlichen die Eigenschaften und Reaktionen, die mit den Fermentfunktionen in Beziehung stehen, behandelt. Es ist sehr zu begrüßen, daß die Darstellungsmethoden zahlreicher Verbindungen wiedergegeben sind. Dabei konnte sich der Referent bei allen ihm aus eigener Erfahrung bekannten Verbindungen überzeugen, daß jeweils die besten Vorschriften wiedergegeben waren.

Das Werk gliedert sich wie folgt:

Einleitung.

1. Hauptteil: Allgemeiner Teil.
   A. Die Substrate (z. B. Darstellung, Eigenschaften).
   B. Die Enzyme (z. B. Verfolgung der Katalyse, Darstellung, Prüfung, Verfahren zur Anreicherung und Trennung).
2. Hauptteil: Spezieller Teil.
   A. Hydrolasen.
   B. Desmolasen und Enzyme der biologischen Oxydation und Reduktion.
   C. Die Assimilation.
   D. Antienzyme.
   E. Fermentmodelle.
3. Hauptteil: Besonderer Teil.
   A. Die Enzyme in der Industrie (insbesondere technische Methoden).
   B. Die Enzyme in der Klinik.

Das Werk ist in 204 Beiträgen von 131 Mitarbeitern bearbeitet worden. Die vorliegende Besprechung umfaßt die Lieferungen 1 bis 3, die auf 736 Seiten neben einer kurzen Einleitung (E. Bamann, K. Myrbäck) die Beschreibung der Substrate bringen. Sie umfaßt die folgenden Beiträge:

1. Substrate der esterspaltenden Enzyme: Einfache, synthetische Substrate der Lipasen (E. Bamann), natürlich vorkommende Glyceride (K.H.Bauer), Acetylcholin (R. Ammon), Gallotannine und die einfachen Substrate der Tannase (O. Th. Schmidt), Chlorophyll (H. Fischer), einfache Ester der Phosphorsäure (E. Hackenthal und M. Kobel), Inositphosphorsäuren (Th. Posternak), Phosphatide und ihre Spaltprodukte (S. Belfanti, A. Ercoli und M. Francioli), einfache Ester der Schwefelsäure (E.Hackenthal und M. Kobel).
2. Die biologisch wichtigen Kohlenhydrate und Glykoside: Zucker (E. L. Hirst und S. Peat), Gewinnung natürlicher Heteroside (J. Rabaté), synthetische

Glykoside (H. Elsner), Thioglykoside (F. Wrede), Stärke- und Glykogenpräparate (A. Purr), Stärkeabbauprodukte (A. Purr), Galaktogen (H. Elsner), Fruktane (H. Elsner und I. Gaede), Glukane und Cytane (E. L. Hirst und S. Peat), Chitin (H. Elsner und I. Gaede), Polyuronide (H. Bock), Ascorbinsäure und analoge Stoffe (E. L. Hirst und S. Peat), Chondroitinschwefelsäure und ähnliche Verbindungen (T. Soda), biologisch wichtige Derivate der Zucker, Zwischen- und Endprodukte beim Abbau: a) Phosphorfreie (H. K. Barrenscheen und J. Pany), b) phosphorhaltige (R. Robison und M. G. MacFarlane).

3. Nucleinsäuren und ihre Spaltprodukte (W. Klein).
4. Die Eiweißstoffe und ihre Spaltprodukte: Proteine, Protamine, Abbauprodukte und Peptide (A. Schäffner), synthetische Polypeptide für enzymchemische Untersuchungen (E. Abderhalden), Darstellung von Arginin, Histidin, Tyramin und Histamin (F. Leuthardt).
5. Die Amide (B. Trolle).
6. Zellfremde und zelleigne Akzeptorfarbstoffe (C. G. Holmberg).
7. Thiole und Disulfide (Th. Bersin).
8. Darstellung und Untersuchung der Mehrstoffe (St. J. v. Przylecki).

Neuere Untersuchungsmethoden im Dienste der Substraterforschung:

Aufklärung der Konstitution höhermolekularer Verbindungen mit Hilfe von Fermenten (K. Felix).

Röntgenologische Untersuchung von Naturstoffen (W. T. Astbury).

Röntgenologische Untersuchung von Proteinen (W. T. Astbury).

Röntgenologische Untersuchung von hochpolymeren Kohlenhydraten (J. C. Derksen).

Bestimmung von Absorptionsspektren, Raman-Spektren und Fluorescenz (G. Kortüm, M. Kortüm).

Polarographie (R. Brdicka).

Magnetische Untersuchungen (E. Müller).

Spezifische Viscosität (R. Mohr).

Ultrazentrifugierung und Diffusion als Methoden zur Untersuchung des Molekularzustandes in Lösung (O. Lamm).

Dielektrische Messungen an Eiweißstoffen (S. Arrhenius).

Kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichts (D. Krüger).

Bestimmung des Molekulargewichtes nach der osmotischen Methode (G. V. Schulz).

Schmelzpunkt-Mikrobestimmung (L. Kofler).

Sublimationsverfahren (L. Kofler).

Wenn man nach diesen drei Lieferungen schon ein Urteil über das Werk abgeben darf, so ist es das des uneingeschränkten Lobes für diese Leistung, die in gleicher Weise der Chemie, der Medizin und der Biologie zugute kommt. Ein einheitliches geschlossenes Werk bei 131 Mitarbeitern zu schaffen, ist gewiß eine nicht leichte Aufgabe. Die vorliegenden Lieferungen zeigen jedoch, daß dies den Herausgebern voll und ganz gelungen ist. In allen Beiträgen spürt man die leitende Hand der Herausgeber, ohne daß dadurch der Vorteil einer persönlichen Darstellung durch den Fachmann verloren gegangen wäre. Wenn man schon jetzt gegenüber

den Herausgebern einen Wunsch äußern darf, dann den, durch Herausgabe geeigneter Ergänzungsbände in laufender Folge einer zu schnellen Veralterung, die ja gerade bei diesem in Fluß befindlichen Gebiet besonders groß ist, vorzubeugen.

H. Bredereck.

R. W. Pohl, Optik. (Einführung in die Physik, Band III.) Berlin: Julius Springer 1940. VIII, 320 Seiten mit 564 Abbildungen und 1 Tafel. Geb. 18.60 RM.

Das vorliegende in erster Auflage erschienene Lehrbuch teilt die charakteristischen Eigenschaften der anderen physikalischen Lehrbücher des Verfassers, den unmittelbaren Anschluß an das Experiment, besonders an den eindrucksvollen Demonstrationsversuch und eine konkret-anschauliche Darstellung, die durch reiches, neues Abbildungsmaterial wirksam unterstützt wird. Für den Physiko-Chemiker hat dieses Lehrbuch den Vorteil, daß das Gebiet der physikalischen Optik, das für ihn ja besonders wichtig ist, auch mit besonderer Sachkenntnis und Liebe behandelt wird. Er findet dort alles Grundlegende über Lichtabsorption und -Dispersion, über Fluorescenz, Phosphorescenz, den photochemischen und photographischen Elementarprozeß und schließlich findet er, was er vielleicht nicht ohne weiteres erwarten kann, auch eine ziemlich ausführliche Darstellung des Bohrschen Atommodells. Das Buch kann daher gerade dem Chemiestudierenden als Lehrbuch sehr empfohlen werden.

K. F. Bonhoeffer.

Neue Bücher.

Bamann, E. und Myrbäck, K., Die Methoden der Fermentforschung. Lieferung 6. (Leipzig: Georg Thieme.) 33.60 RM.

Jander, G. und Jahr, K. F.: Maßanalyse. Teil I und II. (Sammlung Göschen Nr. 221 und 1002.) (Berlin: Walter de Gruyter & Co. 1941.) Je Band 1.62 RM.

Richter, Manfred: Grundriß der Farbenlehre der Gegenwart. (Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 51.) (Dresden und Leipzig: Th. Steinkopff.) 15.— RM., Lw. 16.50 RM.

Riehl, N.: Physik und technische Anwendungen der Lumineszenz. (Berlin: Julius Springer 1941.) 21.— RM., Lw. 22.80 RM.

Schmid: Goethe und die Naturwissenschaften (Goethe-Bibliographie). (Halle a. S.: Verlag Deutsche Akademie der Naturforscher.) 60.— RM.

Zimmer, E.: Umsturz im Weltbild der Physik. 5. Aufl. (München: Knorr & Hirth 1940.) 4.50 RM., Lw. 5.70 RM.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.